

Denis Vokić, Goran Zlodi

Dokumentiranje baštine prirodoznanstvenim metodama

Denis Vokić
Sveučilište u Dubrovniku
HR – 20 000 Dubrovnik, Ćira Carića 4
Goran Zlodi
Filozofski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Odsjek za informacijske i komunikacijske znanosti
HR – 10 000 Zagreb, I. Lučića 3

UDK: 7.025.3/4:001.8
Stručni rad/Professional Paper
Primljen/Received: 19. 2. 2012.

Ključne riječi: dijagnostika, istražni radovi, dokumentacija, konzerviranje i restauriranje, znanost

Key words: diagnostics, investigative works, documentation, conservation and restoration, science

Članak iznosi kratak informativni pregled najčešćih i najvažnijih metoda prirodoznanstvenih istraživanja i dokumentiranja baštine s nakanom da se upozori na to što se kojom metodom može dobiti, odnosno koja su ograničenja.

Prezentacija toga informativnoga pregleda prirodoznanstvenih metoda u članku služi za poticanje jedne nove rasprave. Naime, prirodoznanstvena istraživanja baštine nazivaju se „znanošću u konzervatorsko-restauratorskoj struci“ (*Science in Conservation ili Science for Conservation*). U sadašnjemu trenutku, na globalnoj razini u konzervatorsko-restauratorskoj struci ništa se drugo ne naziva znanošću (*science*). Postavlja se pitanje je li primjereno svu znanost konzervatorsko-restauratorske struke vezivati isključivo za prirodoznanstvena istraživanja. Prirodoznanstvenici mogu uzeti bezbroj uzoraka i prezentirati savršeno jasnu sliku o sastavu i starosti materijala baštine, ali to ni na koji način ne jamči da će sam konzervatorsko-restauratorski zahvat biti znanstven ili uopće primjeren. Konkurencija među proizvođačima instrumenata za analitička i strukturna istraživanja natjecateljskog je karaktera. Ako je uistinu već danas moguće da se u nekim industrijama osoba bez posebne poduke uspješno koristi nekim instrumentalnim prirodoznanstvenim metodama i ako je moguće da će tehnološkim napretkom očitavanje nekih instrumentalnih analiza u konzervatorsko-restauratorskoj struci možda već sutra postati jednostavno poput gledanja na sat i odgovora na pitanje „koliko je sati“, onda se i ovdje, ponovno, treba preispitati treba li svu znanost konzervatorsko-restauratorske

struke vezivati isključivo uz prirodoznanstvena istraživanja¹. Standardiziranje stručnog nazivlja predstavlja preduvjet za omogućavanje i uspostavu interoperabilnosti među različitim bazama podataka te različitim informacijskim sustavima za dokumentiranje i pretraživanje različitih aspekata istražnih radova na baštini i konzervatorsko-restauratorskih zahvata.

UVOD

Baštinu se može promatrati s tri različite pozicije. Jedna pozicija promatra baštinu kao „dokumente“ iz kojih se odgovarajućim metodama istraživanja može otkrivati nove spoznaje i obogaćivati znanje. Taj bismo pristup uvjetno mogli nazvati arheometrijskim i informacijskim pristupom. Druga pozicija promatranja baštine vidi baštinu primarno ili isključivo kao estetska djela. Taj bismo pristup uvjetno mogli nazvati estetskim, umjetničkim i povijesno umjetničkim pristupom. Treću poziciju zanima primarno aura koju su društvo i pojedinci pridodali konkretnom predmetu ili objektu baštine, a obično se naziva „značenjem“ ili „značajem“ djela. Ta tri pristupa ne moraju biti u koliziji, ali praksa pokazuje da, nažalost, često jesu.

Prije nego što konzervator-restaurator započne bilo kakav posao na baštini, mora se dobro upoznati s konkretnim predmetom ili objektom kao i sa svim njegovim specifičnostima i vrijednostima. To se radi procesom metodološkog istražnog dokumentiranja u sklopu kojeg se radi i prirodoznanstvena istraživanja u svrhu prikupljanja što objektivnijih informacija. Prirodoznanstvena istraživanja mogu imati i druge uloge: evaluiranje novih materijala, istraživanje u svrhu otklanjanja uzročnika šteta, evaluiranje

.....
1 Ovaj je članak treći dio rasprave o potrebi revizije odnosa znanosti i konzerviranja-restauriranja baštine. Prva su dva dijela objavljena u prošlom broju *Godišnjaka zaštite spomenika Hrvatske* (33/34): Vokić, D. (2009./2010.): O epistemologiji konzervatorsko-restauratorske struke: 23-38, Zagreb; i Vokić, D. (2009./2010.): Prijedlog novog usustavljenja konzervatorsko-restauratorske struke: 39-54, Zagreb.

konzervatorsko-restauratorskih postupaka i općenito poticanje ukupnog napretka struke.

Dokumentiranje bi se u konzervatorsko-restauratorskoj djelatnosti moglo podijeliti u tri osnovna procesa: 1. prikupljanje informacija; 2. bilježenje informacija na stabilan format; 3. pohrana i diseminacija informacija. Svaki je od tih procesa kompleksan.

U dokumentiranju konzervatorsko-restauratorskih radova prikupljanje informacija u prvoj se fazi radova naziva „istražnim dokumentiranjem”, a u drugoj se fazi naziva „dokumentiranjem konzervatorsko-restauratorskih radova”.

Bilježenje informacija na stabilan format uključuje i obradu informacija na nekoliko razina. Na prvoj se razini radi misaona interpretacija opservacija, a na drugoj evaluacija vrijednosti podataka i interpretiranih podataka. Evaluacijom se selektiraju podaci koji su vrijedni bilježenja od onih koji nisu ili se ne čine važnima u danome trenutku. Ponovna evaluacija zabilježenih podataka radi se pri sastavljanju završnog izvješća o obavljenim radovima koje čini prezentabilni sukus istražnog dokumentiranja i dokumentacije konzervatorsko-restauratorskih radova.

Pohrana i diseminacija informacija nije neposredno vezana za sam posao konzervatora-restauratora, ali ga se itekako dotiče. Tim se poslovima bave razni arhivi koji prikupljaju konzervatorsko-restauratorsku dokumentaciju i upravljaju njome. Iako Venecijanska povelja (1964.) definira da takva dokumentacija mora biti javno dostupna, a noviji etički kodeksi² konzervatorsko-restauratorske struke uvjetuju dostupnost dokumentacije sporazumom s vlasnikom baštine. Dakle, u skladu s Venecijanskom poveljom i u skladu s etičkim kodeksima struke, sastavljači dokumentacije (konzervatori-restauratori) i čuvari dokumentacije (arhivi) ne bi bili ti koji bi trebali odlučivati o javnoj dostupnosti dokumentacije.

U usporedbi s prijašnjim tehnologijama, primjena digitalnih tehnologija olakšava prikupljanje informacija, bilježenje informacija, pohranu i njihovo širenje. Pruža mogućnost sustavnijeg bilježenja informacija te njihovo trenutačno pretraživanje i međusobno povezivanje.

Kad se spomenu digitalne tehnologije u dokumentiranju baštine, vjerojatno je prva asocijacija vezana za računalno (tj. unos podataka u kompjutor; izradbu, dopunu ili uporabu baza podataka; kompjutorsko umnožavanje i distribuciju informacija; ili računalnu pripremu za tisak). Druga je asocijacija vjerojatno vezana za digitalno fotografiranje. Bez fotografiranja bilo bi gotovo besmisleno suvremeno konzervatorsko-restauratorsko dokumentiranje zatečenoga stanja baštine i dokumentiranje radova na njoj, a digitalna je tehnologija zadnjih godina neslućeno

revolucionarizirala fotografiranje koje je prije bilo vezano za film i razne kemijske reakcije u stvaranju „svjetloписа”³. Tek bi treća asocijacija vjerojatno bila vezana za neke „posebne” tehnike snimanja, analiziranja i datiranja koje je digitalna tehnologija ili unaprijedila, ili olakšala, ili pojeftinila, ili u potpunosti omogućila. Te, posebne tehnike snimanja, analiziranja i datiranja označuju se pojmom „znanost u konzerviranju-restauriranju” ili „prirodnoznanstvene metode istraživanja i dokumentiranja baštine”. Upravo zato je tu temu zanimljivo razmotriti „iz drugog kuta” u sklopu rasprave o znanstvenom usustavljenju Konzervatorsko-restauratorske struke.

Prirodnoznanstvena istraživanja baštine nazivaju se „znanost u konzervatorsko-restauratorskoj struci” (*Science in Conservation* ili *Science for Conservation*). U sadašnjemu trenutku, na globalnoj razini u konzervatorsko-restauratorskoj struci ništa se drugo ne naziva znanost (science). Upravo zato ova tema zahtijeva posebnu pozornost.

Baština u informacijski sustav ulazi dokumentacijom evidencije, i/ili dokumentacijom stanja, i/ili znanstvenom/ stručnom obradom i interpretacijom (najčešće povijesno-umjetničkom, ali i drugima). U sklopu konzervatorsko-restauratorske dokumentacije rade se prirodnoznanstvena istraživanja baštine ili, kako se ponegdje naziva, „egzaktne” metode istraživanja. Opća odrednica „egzaktne” potječe od pojma „egzaktne znanosti” kao sinonima za prirodne znanosti. Pojam „egzaktni” u jeziku znači i „točan”. Pojam „egzaktne metode” uporabljuje se kad netko želi naglasiti ili sugerirati da su rezultati tih metoda „nearbitarni”. Zanimljivo je da se pojmom „egzaktne metode” najčešće koriste povjesničari umjetnosti onda kad vlastitim tumačenjem prirodnoznanstvenih istraživanja žele prevagnuti i argumentirati dvojbene atribucije.

Kako bi se konzervator-restaurator što bolje upoznao s izvornim materijalom baštine i jasno definirao sve promjene koje su se s vremenom dogodile s baštinom, radi i/ili naručuje određena prirodnoznanstvena istraživanja i informacijski ih obrađuje u sklopu „istražne dokumentacije”. Konzervatori-restauratori, konzervatori i povjesničari umjetnosti trebaju znati koje sve metode postoje i kakve metode postoje u dostupnim laboratorijima; nadalje, trebaju znati što se kojom metodom može dobiti i kako prirediti uzorak, koja su ograničenja i što sve utječe na preciznost ili pouzdanost metode. Poznavanje samog postupka koji se događa u instrumentu može biti bonus, ali je to znanje potrebno uglavnom samo operaterima koji izvode pojedine metode prirodnoznanstvenih istraživanja.

Nekad se pojam „analiza baštine” rabi kao sinonim za bilo kakvo „prirodnoznanstveno istraživanje baštine”. U biti, prirodnoznanstvene metode ne moraju biti istoznačnica

2 Etički kodeks AIC-a (*American Institute for Conservation*) i Etički kodeks ECCO-a (*European Confederation of Conservation-Restoration Organizations*) kojeg je HRD (Hrvatsko restauratorsko društvo) prevelo i prihvatilo kao svoj.

3 Nebrojene dobre, profesionalno snimljene analogne fotografije degradirane su lošim razvijanjem u raznim fotolaboratorijima.

analitičkim metodama. Analitičke metode (*analytical methods*) jesu XRF, PIXE, XRD, kromatografije, SEM, FT-IR... Strukturne metode (*structural methods*) jesu fotogrametrija, boroskopija, virtualne 3D tehnike prikaza, specijalne fototehnike s pomoću vidljivog i nevidljivog spektra, radiografske tehnike snimanja, termografija...⁴ I na kraju, postoje metode datiranja: dendrokronologija, radiografija ¹⁴C i termoluminiscencija.

I. 2. UVODNE TERMINOLOŠKE NAPOMENE

Na nekim prirodnoznastvenim fakultetima u nas rabi se pojam „nabrusak” kao ekvivalent engleskom pojmu *cross-section*, a za razliku od riječi „izbrusak”, što je označuje tanki mikropreparat. U ovom se članku rabi termin „mikropresjek” jer je taj termin udomaćen u konzervatorsko-restauratorskoj struci u nas, a pojam „nabrusak” nije poznat u metajeziku konzervatorsko-restauratorske struke u nas.

Neke davno definirane kratice poput IR (*Infrared*) i IC (infracrveno) ili RH (*Relative humidity*) i RV (relativna vlažnost) koegzistiraju u hrvatskom jeziku. No, čini se da se prevođenjem engleskih kratica prirodnoznastvenih metoda istraživanja brzo dođe do apsurdna. Naime, nazivi metoda istraživanja prevode se na hrvatski jezik, a onda se iz tih prijevoda izvlače hrvatske kratice. Dok prijevod, naravno, ima smisla, prijevodi kratica mogu stvoriti golemu zbrku čim se prevede nekoliko desetaka kratica. Postoji bezbrojan niz metoda i njihovih varijanti. Kad tomu nizu dodamo kratice hrvatskih prijevoda i kad uzmemo u obzir činjenicu da se svakodnevno publiciraju nove metode, nove varijante i nova poboljšanja od kojih svako ima svoju kraticu – postavlja se pitanje smisla (napose zato što dio njih nikad i nigdje neće biti primijenjen u Hrvatskoj). U članku koji slijedi engleski su nazivi metoda prevedeni na hrvatski jezik uz engleski naziv, ali kratice nisu prevedene.

I.2.1. Invazivno prema neinvazivnom ili razorno (destruktivno) naprama nerazornom (nedestruktivnom)

Da bi se provela neku metoda analize, datiranja ili strukturnog istraživanja, potrebno je osigurati kontakt uzorka i onoga sredstva koje će u uzorku pobuditi karakterističan odgovor (tzv. *fingerprint*). U slučaju kromatografija i raznih mikrokemijskih metoda to su određene kemikalije. Ako su pak posrijedi fizikalne instrumentalne analize, to su RTG zrake (x-zrake), UV zrake, vidljiva svjetlost ili IR zrake.

Invazivno znači da je potrebno odvojiti uzorak određene veličine od predmeta baštine (ošteti predmet baštine) u svrhu pripreme za analizu. Neinvazivno znači da se predmet ili objekt baštine ne treba oštetiti kako bi se uzimao uzorak jer metoda može odčitati potrebne podatke

na samoj baštini bez njezina fizičkog oskvruća. U tom je slučaju uzorak ostao tamo gdje je i bio – integralni dio predmeta.

Kad se invazivnom metodom odvoji djelić baštine radi pripreme za analizu, analizom se taj uzorak može i ne mora uništiti. Ako se uništava, onda se govori o destruktivnoj metodi, a, ako se uzorak ne oštećuje, riječ je o nedestruktivnoj metodi. Dakle, analiza može biti invazivna i destruktivna, neinvazivna i nedestruktivna, invazivna, ali nedestruktivna, a nikako ne može biti neinvazivna i destruktivna.

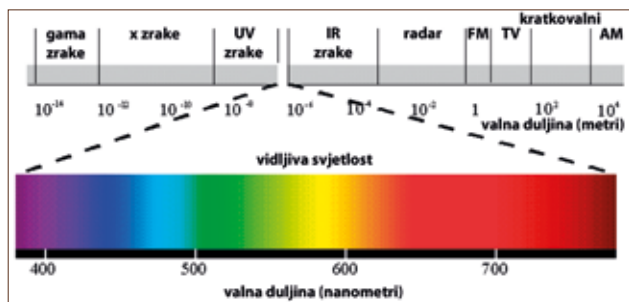
S obzirom na to da razne analitičke metode imaju razne varijante, ne može se općenito govoriti je li neka analitička metoda destruktivna ili nije, ni o tome je li invazivna ili nije. Ovisi o specifičnoj metodi, specifičnoj instrumentalnoj opremi, odnosno o varijanti uzorkovanja i pripremi uzorka. Konkretno za IR analitičke metode FT-IR, NIR i Ramanovu spektroskopiju postoji 5 načina pripreme uzorka: transmisija (*Transmission*), ATR (*Attenuated total reflectance*), DRIFTS (*Diffuse reflectance*), zrcalna refleksija (*Specular reflectance*) i Ramanovo raspršenje (*Raman scattering*).⁵ Izbor varijante ovisit će o vrsti uzorka koji se želi analizirati (krutina, tekućina, plin, smjesa, mali uzorak, veliki uzorak, jedan uzorak, obilje uzoraka) i ovisit će o raspoloživoj instrumentalnoj opremi i njezinim dodacima. Transmisija je preferirana metoda za kvantitativnu analizu i daje najbolju kvalitetu. Uzorak se invazivno odvaja od baštine, usitnjava se u tarioniku ili se otapa u otapalu... Nekoliko je podvarijanti pripreme uzorka. Uglavnom, varijanta invazivna za baštinu i destruktivna za uzorak, ali je zbog preciznosti transmisijska metoda standard za analizu polimera. Traži osjetljivu pripremu uzorka, znanje, vještinu i potrebno je čistiti opremu nakon analize... Druga varijanta, ATR, danas je omiljena za analize baštine jer nije destruktivna i ne mora biti invazivna. Osim toga, reklamira se da nije potrebno nikakvo posebno tehničko znanje za njenu primjenu⁶, a nije potrebno ni nikakvo čišćenje opreme nakon primjene. ATR je dodatak na analizator, a ručka tog dodatka donekle je nalik na ručku gramofonske igele. Na vrhu ručke nalazi se kristal koji tijekom analiziranja mora dirati uzorak. Za tu se namjenu upotrebljuje više različitih ATR kristala od kojih svaki ima svoju optimalnu namjenu; ipak dvije trećine konzumenata naručuje dijamantni kristal⁷. Ako se uzorak (odnosno predmet) može prisloniti na ATR dodatak, onda analiza nije ni invazivna ni destruktivna, a ako se ne može prisloniti zbog bilo kojeg razloga, onda je potrebno odvojiti uzorak i donijeti ga pod ATR kristal, tj. tada je varijanta invazivna, ali nije destruktivna. Na tržištu postoje softveri koji s pomoću

5 Reynolds, S. (2012): *Molecular Spectroscopy*. Seminar *Molekularna spektroskopija – rješenja iz ThermoScientific-a u organizaciji tvrtke Kobis d. o. o.*, konferencijska dvorana hotela Aristos Zagreb 22. 5. 2012. (pdf prezentacije, str 18.).

6 Isto.

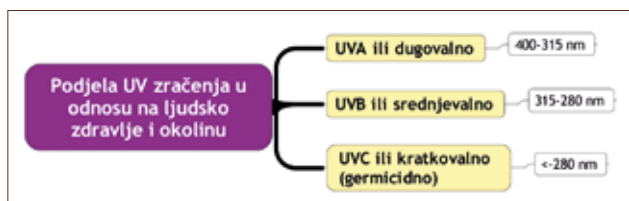
7 Isto, diskusija.

4 Ferretti, M. (1993.): *Scientific Investigations of Works of Art*, Rim, III.



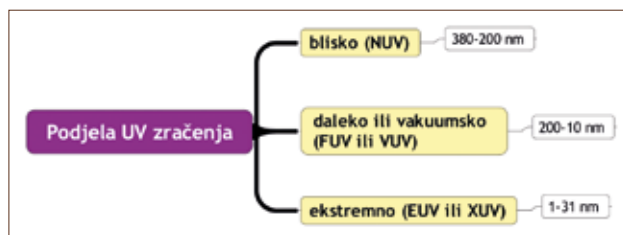
1. Elektromagnetski spektar zračenja (preuzeto s: Kaiser, P. K.: The Joy of Visual Perception, <http://www.yorku.ca/eye/spectrum.gif>)

Electromagnetic radiation spectrum (taken from: Kaiser, P. K.: The Joy of Visual Perception, <http://www.yorku.ca/eye/spectrum.gif>)



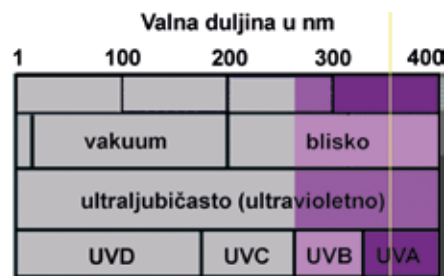
3 Podjela UV zračenja kakvom se uglavnom koriste medicinska struka i ekolozi

Division of UV radiation generally used by the medical and environmental professions



2 Fizikalna podjela UV zračenja

Physical division of UV radiation



4 Integrirane obje podjele UV zračenja. Ljubičastom je bojom označen dio elektromagnetskoga spektra u kojem se obavljaju reflektografije i fluorescencije.

Integration of both UV radiation divisions. Part of the electromagnetic spectrum in which reflectography and fluorescence are executed.

standardnih algoritama mogu odrediti o kojem je materijalu riječ. Ako materijal nije u bazi podataka (npr. 9 000 standardnih materijala nalazi se u softveru tvrtke Thermo Fisher Scientific), onda se na internetu može naći banke podataka s još oko 350 000 softverskih algoritama raznih materijala⁸. Ako i to nekim slučajem ne riješi problem softverskim automatizmom, onda postoje deseci korisnika koji će za pravo objavljivanja riješiti problem; imaju pravo nazvati rješenje svojim imenom i dodati ga banci podataka, što je mnogima dovoljna nagrada i pitanje prestiža.⁹ Iako ATR varijanta nema preciznost i osjetljivost transmisijske varijante, smatra se da se većina IR spektroskopskih analiza na materijalu baštine danas obavlja tom varijantom.¹⁰ Treća varijanta pripreme uzorka bila bi DRIFTS. Uzorak se mora otapati u matrici i traži specifična tehnička znanja, tj. metoda je i invazivna i destruktivna i nije primjerena za tehnički nedovoljno obrazovane operatore. Četvrta bi bila varijanta zrcalne refleksije. Uzorak bi morao biti reflektirajući ili izložen na zrcalu, a varijanta je često ograničena slabim reflektiranim signalom. Peta bi varijanta bila Ramanovo raspršenje (*Raman scattering*). Tom se varijantom koristi samo Ramanov spektroskop pri skeniranju i nije

⁸ Postoje internetske banke IR spektralnih podataka koji se tiču materijala baštine: Infrared and Raman Users Group (IRUG), Mid/Far IR Catalogue of Minerals and Gems (Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo), Mineral Spectroscopy Server (Caltech), NIST Chemistry WebBook, Spectral Data Base System for Organic Compounds (SDBS)...

⁹ Reynolds, S. (2012.), nav. dj., diskusija.

¹⁰ Isto, diskusija.

potrebna nikakva priprema uzorka, ali je metoda, iako ne-destruktivna, zasad invazivna jer je uzorak potrebno staviti u komoru unutar Ramanova spektroskopa.

Na kraju treba spomenuti da dio literature ne pravi razliku između destruktivnog i invazivnog te destruktivnom naziva i onu metodu koja je invazivna, ali ne destruiira sam uzorak.

II. STRUKTURNE METODE ISTRAŽIVANJA I DOKUMENTIRANJA BAŠTINE

II. 1. Fotografско dokumentiranje s pomoću zračenja u UV i IR području

Ljudsko oko vidi svjetlost, odnosno vidi elektromagnetsko zračenje u rasponu približno 400 – 700 nm. Granice vidljivog nisu oštre, pa se tako barem dvadesetak nanometara (nm) na objema stranama može smatrati „mekanim prijelazom” i pripisivati na „vidljivu ili nevidljivu” stranu (sl. 1).

Zračenje čija je valna duljina manja od 400 nm ili, točnije, manja od 380 nm ljudsko oko ne vidi. Naziva se UV (ultraljubičastim) zračenjem ili UV svjetlošću¹¹. Kraće valne duljine od UV zračenja jesu x-zračenje i još kraće gama-zračenje. UV spektar zračenja dijeli se na dva načina (sl. 2 – 4).

Fluorescencija je emisija svjetlosti iz supstrata koji je apsorbirao svjetlost ili drugo elektromagnetsko zračenje

¹¹ Često se naziva UV svjetlošću, iako, precizno govoreći, nije svjetlost, nego zračenje.

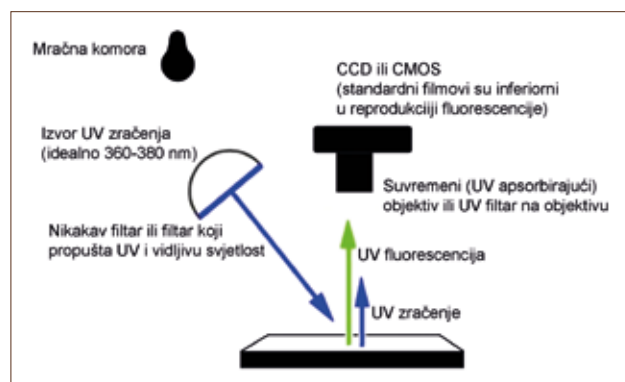
Valna duljina	UV 365nm	UV 380nm	UV 395nm	UV 395nm xLamp	Ljubičasta 410nm	Plava 465nm xLamp	Crvena 630nm uz malo bijele svjetlosti	IR 720-1000nm
Primjena								
Nadzor (CCD kamera)								
Optika za noćno gledanje								
IR fluorescencija (IRF)								
Autentičnost dokumenata						IRF		
Autentičnost novčanica						IRF		
Naknadne intervencije na slikama						IRF		
Autentičnost umjetničkih slika						IRF		
Onečišćenja na muzejskom tekstilu						IRF		
Naknadne intervencije na tekstilu						IRF		
Intervencije na umjetninama na papiru						IRF		
Otisci prstiju (tretirani Redwop-om itd.)								
Krv (apsorpcijom - vidi se crno)								
Praćenje tragova krvi (fluorescira crveno)								
Lov na škorpione								
Staro uransko (vazelinso) staklo								
Bioluminiscencija								
Detekcija curenja freona (uz bojilo)								
Inspekcija sagova								
Inspekcija kupaonica								
Životinjski urin								
Ljudski urin								
Istraživanje/otkrivanje podmetnutih požara								
Analiza magnetnih površina								
Sperma								
Inspekcija hotelskih soba								
Traženje minerala (dijamanata itd.)								
Indicija na salmonelu ili šigelu								
Traženje kontaminacije u čistom okružju								
UV oznake na osobnim dokumentima								
Inspekcija penetriranja bojila								
Svjetlosno polimeriziranje (ako traži 465nm)								
Svjetlosno polimeriziranje (395-400nm)								
UV polimeriziranje (365nm)								

5 Pregled iskorištavanja valnih duljina elektromagnetskoga zračenja za specifična promatranja
Overview of the use of electromagnetic radiation wavelengths for specific observations

različite valne duljine.¹² To je jedan oblik luminiscencije. U većini slučajeva emitirana svjetlost ima veću valnu duljinu (manju energiju) nego apsorbirana radijacija. Fluorescencija se može promatrati i snimiti. Za razliku od fluorescencije, reflektografija se ne može promatrati okom, nego samo zabilježiti posebno prilagođenim fotoaparatom. Reflektografija pokazuje reflektirano nevidljivo zračenje u vidljivome spektru, što je moguće s pomoću posebnog filtra i posebnog filma ili digitalnog senzora (sl. 5).

II. 2. UV fluorescencija

Još 1931. James J. Rorimer, direktor Metropolitan muzeja u New Yorku, publicira knjigu *Ultra-violet Rays and Their Use in the Examination of Works of Art*. UV fluorescencija se mogla promatrati, ali do pojave digitalne fotografije UV fluorescencija nije se mogla zadovoljavajuće dobro snimiti. Svi su analogni filmovi producirali tzv. *false color* slike fluorescencija. Iz takvih fotografija nije moguća identifikacija materijala na temelju specifične fluorescencije. Digitalna fotografija omogućuje snimanje fluorescencije sa zadovoljavajućim rezultatom, uz uvjet da se posjeduju odgovarajuća oprema i znanje. Za snimanje UV fluorescencije potrebno je imati mrak u prostoriji i izvor UV zračenja koji bi, u najboljem slučaju, trebao imati vrhunac emisije zračenja na 365 nm. Snima se normalnim fotoaparatom. Na fotoaparatu ne



6 Shema snimanja UV fluorescencije
UV fluorescence filming scheme

treba imati nikakav filter ako se snima modernim standardnim fotoobjektivom jer takvi objektivni imaju zaštitne UV apsorbirajuće slojeve koji ne propuštaju UV zračenje. Ako se snima UV objektivom (o njima više riječi pod naslovom „UV reflektografija“), potrebno je na objektiv postaviti UV blokirajući filter (sl. 6).

Kako različiti materijali i pigmenti različito fluorescira-ju i kako ostarjeli slojevi zbog oksidacije imaju specifično svjetliju fluorescenciju, UV fluorescencija je izvrsna metoda definiranja naknadnih dodataka na neke materijale baštine.

UV fluorescencija otkriva nevidljiva onečišćenja tekstilnih predmeta... Osobito se lijepo vide okom nevidljive

¹² Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch S. R. (2006.), *Principles of Instrumental Analysis*, Brooks Cole.



7 Spekularno osvjetljenje normalnom svjetlošću
Specular lighting with regular light



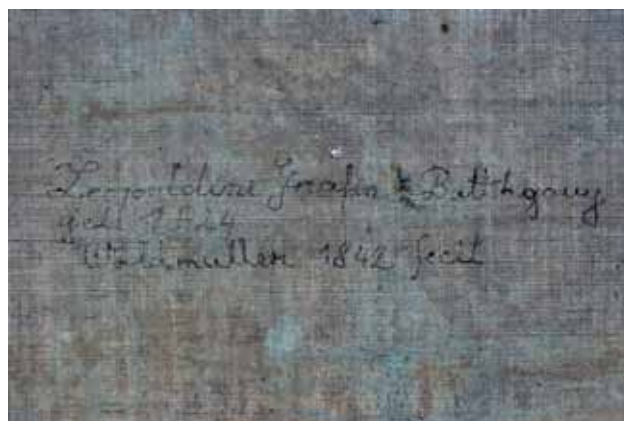
8 UV fluorescencija jasno pokazuje tamnijom fluorescencijom nečiji retuš, doslikavanja i preslikavanja (foto: D. Vokić; oprema za snimanje UV fluorescencije K-R centar. Povećanja reprodukcija i dodatne informacije dostupne su na http://www.k-r.hr/ultraljubicastra_fluorescencija.htm.)

UV fluorescence clearly shows someone's retouching, painting in and over painting by a darker fluorescence (photo: D. Vokić; recording equipment UV fluorescence K-R center. Additions reproduction and additional information are available on http://www.kr.hr/ultraljubicastra_fluorescencija.htm.)



9 Normalna fotografija poledine slike s natpisom koji nije moguće pročitati zbog izbljedjelosti

Regular photograph of the back of the painting with an inscription that is impossible to read due to fading.



10 UVF omogućuje da se spomenuti natpis jasno pročita (foto: D. Vokić)

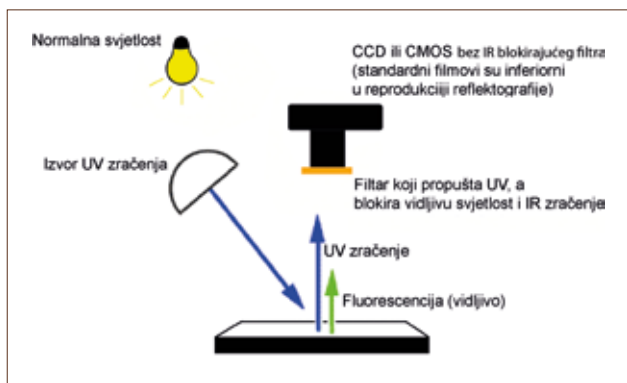
UVF enables the clear reading of the same inscription (photo: D. Vokić)

zakrpe u papiru zbog različita kemijskog sastava papira (različitih bjelila)... S pomoću UV fluorescencije može se usmjeriti identifikacija veziva, lakova i pigmenata i može se zaključiti je li slika ikad bila lakirana. UV fluorescencija je nezamjenjiva metoda za detekciju naknadnih intervencija na slici; otkriva naknadno dodane potpise na slike ili restauratorski retuš. U nekim slučajevima omogućuje čitati dokumente kojima je tekst do nevidljivosti izbljedio pod utjecajem svjetlosti (sl. 7-10).

II. 3. UV reflektografija

UV reflektografiju nije moguće snimiti normalnim fotoaparatom. Za snimanje dolaze u obzir samo digitalni fotoaparati kojima je uklonjen IR blokirajući filter (zvan još i *hot mirror*) koji proizvođači fotoaparata postavljaju

ispred CCD ili CMOS senzora. IR blokirajući filter stavlja se u fotoaparat kako bi snimao fotografije vjerne onomu što oko vidi, a da nema tog filtra, senzor bi zabilježio IR reflektografije, tj. i ono što oko ne vidi. Budući da je IR blokirajući filter izrađen od plavičastoga stakla, tako filtrira i UV zračenje onemogućujući snimanje UV reflektografija. Upute kako ukloniti IR blokirajući filter za pojedini model fotoaparata mogu se naći na internetu. Potrebno je u pretraživač upisati *IR block filter removal* ili *hot mirror removal* i u nastavku model fotoaparata za koji se želi vidjeti uputa. Druga posebnost koju je nužno imati jest UV objektiv. Naime, standardni su objektivni napravljeni od stakla, a staklo filtrira UV zrake obično u području 360 – 380 nm, štoviše, suvremeni objektivni imaju antirefleksne UV filtrirajuće premaze koji onemogućuju snimanje UV



11 Shema snimanja UV reflektografije

UV reflectography shooting scheme



12 Fotografija pri normalnoj svjetlosti. Samo najpažljivije oko može naslutiti da bi tu nešto trebalo pisati, ali je prečišćavanjem obrisano.

Photograph under regular light. Only the most observant eye can conjecture that something should have been written there but was deleted through cleaning

reflektografija. Ipak, na tržištu postoji relativno velik broj tzv. UV objektivna. Ti objektivni nisu rađeni od običnoga stakla. Treća posebnost u ovoj tehnici jest filter koji eliminira sve vidljivo i sve IR zračenje, propuštajući samo UV (sl. 11-15).

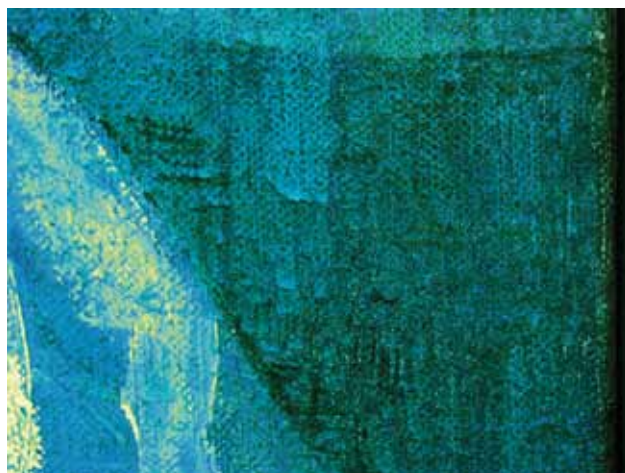
II. 4. IR reflektografija

Umjetnička su djela prvi put analizirana u bliskom IR spektru 1930. nakon što je Kodak izradio prvi IR osjetljivi film. Usprkos činjenici da je IR oprema proglašavana vojnom tajnom, IR filmovi 1960-ih postaju komercijalno dostupni, a također i filteri koji restauratorima, kustosima itd. omogućuju proučavanje umjetničkih djela. Isprva IR služi samo za promatranje podcrtavanja te se praktično sva literatura o primjeni IR reflektografije vezana za umjetnička djela tiče gledanja podloženog sloja (podsluka ili podcrtavanja). Drugi učinak koji pokazuje IR reflektografija jest različita refleksija različitih pigmenata i boja. To obilježje IR reflektografije već davno služi u zaštiti novčanica od krivotvorenja primjenom boja koje su jednake pri vidljivoj



13 IR reflektografija istog detalja koja u ovom slučaju ne može pokazati tekst

IR reflectography of the same detail which in this case cannot show the text



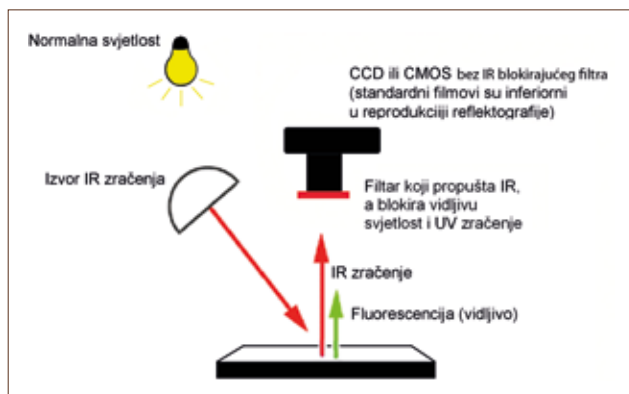
14 UV fluorescencija pokazuje da je netko retuširao (crticama) prečišćena mjesta koja su najviše ogoljena

UV fluorescence shows that someone has retouched (by lines) the cleaned spaces that were most bare



15 UV reflektografija u ovom je slučaju omogućila da se pročita potpis (foto: D.Vokić)

In this case UV reflectography enabled to reading of the signature (photo: D. Vokić)



16 Shema snimanja IR reflektografije

Scheme of IR reflectography shots

svjetlosti, ali različite na raznim valnim duljinama.¹³ Također, vojna industrija mora obratiti pozornost na to da uniforme i boje vozila i naoružanja ne odstupaju od okoliša pri IR reflektografiranju čime se još za bivšu JNA bavio laboratorij tvornice Karbon u Zagrebu. Novu dimenziju zaštite autorskih prava IR oznakama i slanja oku nevidljivih, a IR reflektografiji vidljivih poruka u tiskarstvu daju ideje hrvatskog projekta „Infraredesign” koji se formirao na Grafičkom fakultetu u Zagrebu oko prof. Vilka Žiljka (o tome više na: www.infraredesign.net).

IR reflektografija može se snimati analognim fotoaparatom za koje se treba kupiti poseban IR film, ali je rezultat neusporedivo lošiji od rezultata koji daju kvalitetni digitalni fotoaparati. Isto kao i za snimanje UV reflektografije, IR reflektografiju u najvećem broju slučajeva uopće nije moguće snimiti digitalnim fotoaparatom dok se ne ukloni IR blokirajući filter iz fotoaparata ili je ekspozicija enormno dulja, a kvaliteta snimljene reflektografije kompromitirana. Mogu se rabiti normalni objektiv, ali je primijećeno da velik broj objektiv pri zatvorenoj blendi pokazuje čudan efekt snažnije eksponiranoga središnjeg dijela slike. Potreban je i filter koji će cjelokupnom svom vidljivom zračenju onemogućiti da dopre do senzora, a propustit će samo IR zračenje.

IR područje zauzima od 700 do 30 000 nm. NIR (blisko infra crveno ili near infrared) zauzima područje od 700 do 1000 nm. U tom području je moguće snimati modificiranim digitalnim fotoaparatom s CCD ili CMOS senzorima. To je više nego što je analogna IR reflektografija mogla jer je osjetljivost filma bila do 900 nm. Postoje i kamere (In-GaAs, InSb, PbS, PtSi) koje mogu snimiti i dublje u SWIR (kratkovalno infracrveno ili short-wave infrared) tj. do 2 500 nm. Te kamere se naziva SWIR kamerama, a ranije ih se nazivalo vidikon kamerama. Iako je za izradu većine zadovoljavajućih IR reflektografija posve dovoljno



17 Normalna fotografija

Regular photograph

snimati u NIR području, SWIR kamerama se u nekim slučajevima može vidjeti dublje.¹⁴ Nedostatak SWIR kamera u usporedbi s NIR kamerama je u (zasad) mnogostruko inferiornoj rezoluciji koju tržište nudi pa je potrebno snimati sliku u segmentima i softverski spajati mozaik (ranije vidikon SWIR kamere su imale VGA rezoluciju dok suvremene CCD imaju zasad maksimalno 1.3 MP rezoluciju dok istovremeno više proizvođača nudi kamere koje se vađenjem IR blokirajućeg filtra mogu preraditi u NIR kamere s rezolucijom snažnijom od 20 MP, a neki modeli čak i snažnijom od 30 MP. U području od 2 500 nm do 30 000 nm ne snima se IR reflektografija već se snima termografija u nas poznatija pod nazivom termovizija (MCT, microbolometers, QWIP).

IR reflektografija iznimno je važna u otkrivanju krivotvorenih slika i rješavanju nekih atributivnih pitanja. Najviše podataka o slikarskom rukopisu (potezima kista) daju IR reflektografije. IR reflektografija prodire znatno pliće od rentgenske fotografije (RTG), ali gotovo redovito vrlo ilustrativno otkriva i sva predomišljanja slikara, kao i naznake što je naslikano ispod preslika.

¹³ Novčanice su zaštićene oznakama koje su vidljive pri UV fluorescenciji, plus oznakama koje su vidljive samo pri IR reflektografiji, plus oznakama koje su vidljive samo pri IR fluorescenciji, plus hologramskim umetcima, plus vodenim žigovima...

¹⁴ Warda, J., Frey, F., Heller, D., Kushel, D., Vitale, T., Weaver, G. (2011.), *The AIC Guide to Digital Photography and Conservation Documentation*, American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Washington, 131.



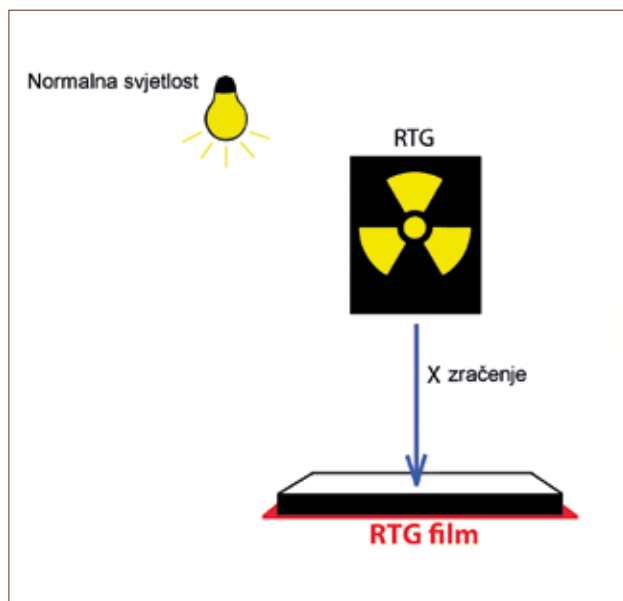
18 IR reflektografija, prodirući dublje u sloj boje, pokazuje podcrtavanje slike (foto: D. Vokić)

By penetrating deeper in the colour layer IR reflectography shows additions to the painting (photo: D. Vokić)

S obzirom na to da se takvi potezi ne vide golim okom, slikar se nije svjesno previše trudio oko njih – takvi potezi vrlo vjerodostojno mogu upozoriti na karakterističan slikarski rukopis koji se među slikarima razlikuje kao što se razlikuju rukopisi u pisanju slova. Oni dijelovi slike koji su vidljivi i koji su u prvome planu, napose glavni dijelovi slike (primjerice, lice portreta ili ruke) – mogu biti dorađeni do mjere kad se slikarski rukopis gubi, a nadjača ga zanatska dorađenost (sl. 16-18).

II. 5. Rentgenska (RTG) fotografija

Rentgensko snimanje koristi se RTG zrakama (x-zrakama) za „osvjetljavanje” filma. Teži materijali (metali, metalni pigmenti...) snažnije apsorbiraju RTG zrake, dok lakši materijali apsorbiraju slabije. Tako na RTG fotografiji svjetlije ostane zabilježena slika onoga što snažnije apsorbira RTG zrake. Prva primjena RTG zračenja u snimanju baštine bila je 1914. u Bečkom Kunsthistorische muzeju. Već desetljećima je RTG nezamjenjivo važno sredstvo za gledanje u unutrašnjost predmeta baštine i relativno lako dostupno sredstvo u bolnicama i domovima zdravlja. Na uređajima u bolnicama snima se s pomoću kasete



19 Shema snimanja RTG-a

Scheme of X-Ray shots

(analogni film) ili se digitalni senzor nalazi u svom kućištu. S obzirom na to da se „ono” što se snima naslanja na kasetu ili digitalni senzor – slika je neka vrsta „kontakt kopije”. Dijelovi koji su bliži filmu ili digitalnom senzoru ostaju nešto oštrije zabilježeni. Kasetu ili kućište digitalnog senzora imaju određenu debljinu i tada će neki nježni detalji na površini slike, primjerice slikarevi otisci prstiju, ostati neoštri i zato nevidljivi. Vrsni rentgenolozi uspiju snimiti i slikareve otiske prstiju prislanjajući film u tankoj zaštitnoj ovojnici (bez kasete) blisko uz površinu slike koja se snima. Film se treba čvrsto prisloniti izravno na lice slike koja se želi snimiti, a poledinu slike okrenuti prema RTG aparatu. Tako snimljen RTG ima najoštrije detalje onoga što mu je bilo najbliže, a to je površina slikanoga sloja i često se mogu naći otisci prstiju slikara koji je rukama razmazivao boju.

S obzirom na to da se RTG uređaji uglavnom proizvode za snimanje dijelova tijela u bolnicama i raznih predmeta koji su trodimenzionalni, može se reći da je snimanje RTG fotografija jedno od rijetkih područja gdje suvremena digitalna tehnika tek treba dostići kvalitetu stručno upotrijebljenoga analognog filma. Bolnički i veterinarski RTG uređaji snagom napona su RTG cijevi (jačinom RTG cijevi) i primjereni su za snimanje slika na platnu i drvu. S obzirom na različitu debljinu i propusnost slika – optimalna ekspozicija se odredi isprva prosudbom rentgenologa ili metodom pokušaja i pogrešaka. Za RTG fotografiranje debljih kamenih ili metalnih slika i skulptura, najčešće je snaga bolničkih RTG uređaja preslaba te su primjereniji RTG uređaji na nekim strojarskim fakultetima ili zavodima za zavarivanje (sl. 19-21).



20 Otisci prstiju i dlana Franceschvs Cevole iz 1519. godine (snimio: M. Braun)

Finger and palm prints of Ffrancesco Cevola from 1519 (taken by M. Braun)



21 RTG snimka slike Josipa Račića otkriva drugu sliku ispod (snimio: M. Braun)

X-ray of Josip Račić's painting reveals another painting underneath (taken by M. Braun)

II. 6. CT (*Computed Tomography* ili *komputorizirana tomografija*)

Još se zove CAT (*Computerized Axial Tomography*) ili MSCT (*Multi-Slice Computerized Tomography*). CT je radiološka metoda snimanja poprečnoga ili aksijalnoga tomografskog¹⁵ sloja s pomoću RTG zračenja. Slika nastaje višestrukim detektiranjem, mjerenjem i izračunavanjem digitalnih informacija na temelju činjenice da materijali ili tkiva različito apsorbiraju RTG zračenje. CT se primjenjuje za gledanje i snimanje unutrašnjosti trodimenzionalnih predmeta. Za razliku od RTG slike koja je dvodimenzionalna, CT s pomoću odgovarajućega kompjutorskog programa omogućuje i dvodimenzionalni i trodimenzionalni prikaz predmeta u presjeku ili sloju ili pod kojim god kutom se želi.¹⁶

CT radiografija sedamdesetih je godina 20. st. toliko unaprijeđena da je postala komercijalno dobavljiva, ponajprije

za bolnice. Prvom primjenom u konzervatorsko-restauratorskoj struci smatra se analiziranje egipatskih mumija potkraj sedamdesetih godina.¹⁷ Prvi CT u nekoj konzervatorsko-restauratorskoj instituciji nabavio je Römisch-Germanisches Zentralmuseum u Mainzu za otkrivanje izgleda i granica poluraspadnutoga arheološkoga metala i organskih arheoloških materijala koji se u svrhu delikatnoga laboratorijskog odvajanja katkad iskopa zajedno s ovećim grumenom zemlje¹⁸. Danas se u konzervatorsko-restauratorskoj struci CT poglavito primjenjuje za istražno snimanje mumija, zatim trulih, crvotočnih ili spajanih skulptura, za istraživanje glazbenih instrumenata (napose znamenitih violina)¹⁹ te za snimanje arheoloških iskopina u kojima je nejasna granica između zemlje i (polu)raspadnutog predmeta (sl. 22).

15 Pojam tomografija označuje slikovni prikaz po sekcijama ili slojevima dobiven s pomoću nekih penetrirajućih elektromagnetskih valova (u slučaju CT-a penetrirajuć su valovi RTG zračenje).

16 Kak, A. C. and Slaney, M. (2001.): *Principles of Computerized Tomographic Imaging*, Society of Industrial and Applied Mathematics. Digitalno izdanje knjige dostupno je na <http://www.slaney.org/pct/pct-toc.html> (31. 7. 2011.)

17 Harwood-Nash, D. C. (1979.) *Computed tomography of ancient Egyptian mummies*, Journal of Computer Assisted Tomography, Vol. 3, No. 6, 768-73, New York.

18 Podatak iz osobne komunikacije s kolegama iz Römisch-Germanisches Zentralmuseuma.

19 Izvrstan pregled povijesti CT-a, te primjene i literature u istraživanju glazbenih instrumenata može se naći u Borman, T. and Stoel, B. (2009.): Review of the Uses of Computed Tomography for Analyzing Instruments of the Violin Family with a Focus on the Future, *J. Violin Soc. Am.: VSA Papers, Summer 2009*, Vol. XXII, No. 1. Dostupno na adresi <http://www.bormanviolins.com/articles/VSApBormanandStoel.pdf> (31. 7. 2011.).



22 Raspelo iz crkve Gospe od Šunja (Lopud) na CT snimanju u Općoj bolnici u Dubrovniku. Snimanje je obavio splitski radiolog Frane Mihanović za potrebe splitske Umjetničke akademije koja je pod vodstvom J. Matijevića konzervirala i restaurirala raspelo.

Crucifix from the Church of Our Lady of Šunj (Lopud) at a CT imaging in Dubrovnik's General Hospital. The imaging was made by the radiologist Frane Mihanović from Split for the needs of the Split Academy of Arts which conserved and restored the crucifix under the leadership of Jure Matijević.



23 Klasični rigidni boroskop.

A classic rigid borescope



24 Digitalni fleksibilni boroskop s kamerom.

Digital flexible borescope with camera

CT omogućuje virtualnu endoskopiju/boroskopiju, što znači da se virtualno ulazi u tijelo ili umjetninu i gleda unutrašnjost.

II. 7. Boroskopija (endoskopija, videoskopija)

To je tehnika gledanja u unutrašnjost nekoga predmeta ili objekta s pomoću boroskopa (boreskopa). Isti ili slični uređaji primjenjuju se za gledanje u unutrašnjost ljudskog tijela, ali tada se nazivaju endoskopima.²⁰ Ipak, danas se sve manje inzistira na terminološkom razlikovanju boroskopa od endoskopa jer konzervatori-restauratori kupuju medicinske endoskope i koriste se njima za promatranje unutrašnjosti baštine (na uređaju ili na kutiji piše: „Endoscope”). Boroskop je optička naprava koja se sastoji od okulara na jednome kraju i objektiva na drugom, udaljenom kraju; okular i objektiv povezani su optičkim sustavom koji je obično okružen optičkim vlaknima za osvjetljenje. Veza između objektiva i okulara može biti rigidna cijev ili može biti fleksibilna. Boroskopi mogu biti opremljeni kamerom. Tada se mogu naći i pod nazivom videoskop. Danas su postali banalno jeftini i dostupni USB endoskopi. Dakle, i ono što se naziva boroskopom i videoskopom i endoskopom može biti jedan te isti instrument. Boroskopom se uglavnom koriste konzervatori-restauratori koji istražuju arhitektonske strukture, unutrašnju konstrukciju oltara,

šupljine skulptura... i oni koji rade na održavanju vozila, zrakoplova i sličnih naprava u tehničkim muzejima.

Sličan princip inspekcije i snimanja nedostupne unutrašnjosti specifičnih objekata moderna tehnologija omogućuje robotom s kamerom. Tako se primjerice dijagnosticiraju lokacija i priroda problema u kanalizacijskim kanalima povijesnih gradova, obavljaju se dijagnostička promatranja i dokumentacija šupljina podova ili stropova povijesnih zgrada... Sličnim se principom koristio i Hrvatski restauratorski zavod kad je u 3D tehnici dokumentirao izgled unutrašnjosti skulpture Apoksiomena (sl. 23, 24).

II. 8. Termografija

Termografija označuje uporabu infracrvene termovizijske kamere u svrhu prikazivanja i mjerenja termalne energije koju zrači neki objekt.²¹ Infracrveno zračenje nevidljivo pretvara u vidljivi prikaz. Postupak se sastoji u tome da se termovizijskom kamerom snima predmet ili objekt i da se analizira toplinsko zračenje toga objekta. Svaki objekt čija je temperatura viša od apsolutne nule emitira toplinu – npr. i kocke leda emitiraju zračenje u području infracrvenoga. Što je viša temperatura objekta koju on emitira, to je veća količina emitiranog IR zračenja.²² Najčešće se snima zid kad je obasjan suncem kako bi se snažnije uočile razlike u

20 Boreoscope, <http://en.wikipedia.org/wiki/Boreoscope>, (13.8.2011.). Također, Endoscopy, <http://en.wikipedia.org/wiki/Endoscopy>, (13. 8. 2011.)

21 Srša, B. (2009.): Infracrvenom termografijom do dijagnostike kod izgradnje, adaptacije i rekonstrukcije građevina. Dostupno na http://www.profine-croatia.hr/Seminar_ZG2009/content/IC-termografija.pdf, (13. 8. 2012.).

22 Isto.



25 SPI IR996 Pro digitalna radiometrijska termalna kamera
SPI IR996 Pro-digital radiometric thermal camera



26 Flir ThermoVision® A20M
Flir Thermo Vision® A20M



27 Fotografija zida crkve sv. Jurja u Mateškom Selu. Termografija otkriva i strukturu zida ispod žbuke. (preuzeto iz: B. Srša, nav. dj.)

Photo of the wall of the church of St Juraj in Mateško Selo. Thermography also revealed the structure of the wall under the plaster. (taken from: B. Srša, op. cit.)



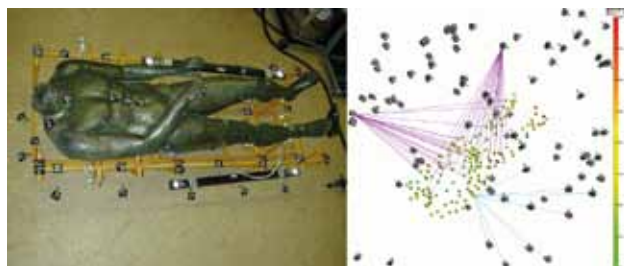
28 Zid zgrade i isti zid gledan termovizijskom kamerom pokazuje mnogo slabije termičko zračenje u zoni koja je zbog sakrivene vlage hladnija. (Preuzeto iz: B. Srša, nav. dj.).

Building wall and the same wall seen through a thermo-visual camera shows considerably lower thermal radiation in the zone which is colder due to hidden humidity. (taken from: B. Srša, op. cit.).

toplinskoj apsorpciji i refleksiji. Služi za detekciju vlage i pukotina na zidovima i otkrivanje cijevi i vodova, toplinskih gubitaka, toplinskih mostova... Od „interesantnijih” mogućnosti termografije treba istaknuti da se tom metodom može otkriti vlaga u zidovima i tamo gdje nije vidljiva golim okom, mogu se naći rupe, indicirati skrivene prostorije ili razne građevinske „anomalije” koje nisu vidljive golim okom ili struktura zida ispod žbuke. Termografija je postala iznimno važna dijagnostička tehnika za pronalaženje građevinskih nedostataka radi povećanja energijske efikasnosti²³ (sl. 25-28).

II. 9. Fotogrametrija i virtualni 3D

Fotogrametrija se naziva znanošću mjerenja iz fotografija.²⁴ To je određivanje geometrijskih obilježja objekta ili predmeta na temelju fotografskih snimki.²⁵ Fotogrametrija je tipično plan, crtež ili 3D model nekoga stvarnog objekta ili scene. Mnoge zemljopisne karte i planovi gradova kojima se koristimo danas napravljeni su s pomoću fotogrametrije i fotografija snimljenih iz zraka. U konzervatorsko-restauratorskoj struci tek se za fotogrametrijske snimke arheoloških lokaliteta katkad primjenjuje snimanje iz zraka. Po



29 Fotogrametrijsko određivanje položaja omogućuju privremeno nalijepljene mjerne markacije, kodirane točke i referentne motke. Izračunava se prostorna mreža referentnih točaka koja služi za poklapanje pojedinih 3D skenova. (preuzeto s: http://www.topomatika.hr/primjeri/umjetnost_primjer_01.html).

Photogrammetric determination of the position is enabled by the provisionally glued measuring markings, coded dots and referral poles. The spatial network of referral points is calculated and used for the overlapping of specific 3D scans. (taken from: http://www.topomatika.hr/primjeri/umjetnost_primjer_01.html).

pravilu, u fotogrametriji koja se primjenjuje u konzervatorsko-restauratorskoj struci fotoaparatus se stavlja na stativ ili je u snimateljevoj ruci. Obično takav fotogrametrijski rad nije topografskog karaktera (poput reljefa terena ili topografskih karata), nego je njegova svrha precizan crtež ili 3D model.

²³ Hrs Borković, Ž. i Suša, M: Primjena IC termografije u zgradarstvu, http://www.huict.hr/images/pictures/impl_doc_1_14.pdf, (13. 8. 2011.)

²⁴ What is Photogrammetry, <http://www.photogrammetry.com/>, (15. 8. 2011.).

²⁵ Photogrammetry, <http://en.wikipedia.org/wiki/Photogrammetry>, (15. 8. 2011.).



30 3D digitalizator projicira uzorke linija i bilježi ih s pomoću dviju digitalnih kamera na fiksiranoj međusobnoj udaljenosti. Desno: pojedinačna snimanja automatski se poklapaju u jednu cjelinu s pomoću prethodno određenih fotogrametrijskih točaka. (preuzeto s: http://www.topomatika.hr/primjeri/umjetnost_primjer_01.html).

The 3D digitalizator projects sample lines and records them with two digital cameras at the fixed mutual distance. Right: the individual shooting are matched in a single unit using the previously defined photogrammetric points. (taken from: http://www.topomatika.hr/primjeri/umjetnost_primjer_01.html).

Alternativni je način izradbe virtualnog 3D modela s pomoću običnoga digitalnog fotoaparata. Snimaju se stereofotografije na fiksnoj međusobnoj udaljenosti očista, a izradbu virtualnog 3D prikaza omogućuje poseban softver. Ipak, zasad je prvi način izradbe virtualnog 3D modela primjenom specijalnih 3D digitalizatora (kamera) i njihova mjernog softvera. 3D skeniranju prethodi fotogrametrijsko snimanje uz primjenu markacija poznatih udaljenosti (sl. 29, 30).

Dok je fotogrametriji jedina svrha mjerenje, svrha 3D digitalizacije mogu biti i mjerenje i virtualna vizualizacija i kompjutorizirano pantografsko multipliciranje (izradba kopija) u bilo kojim veličinama koje odgovaraju veličini pantografa ili želji naručitelja.

III. ANALITIČKE METODE ISTRAŽIVANJA I DOKUMENTIRANJA BAŠTINE

III. 1. Polarizirajući mikroskop

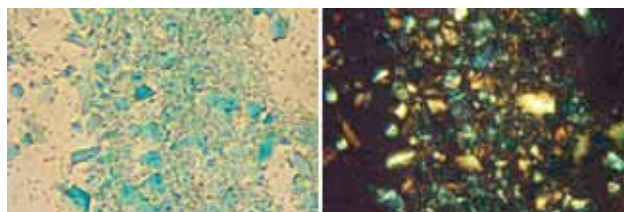
Optički mikroskop, zvan još i svjetlosni mikroskop, jest mikroskop koji bismo mogli nazivati običnim, klasičnim... Taj mikroskop samo povećava male uzorke bilo u reflektirajućoj bilo u prolaznoj (transmitiranoj) svjetlosti. Polarizirajući je mikroskop svjetlosni mikroskop opremljen polarizirajućim filtrima koji linearno polariziraju svjetlost koja dopire do uzorka. Drugim riječima, svjetlosni valovi vibriraju u jednome specifičnom smjeru.²⁶ Takav mikroskop omogućuje vidjeti mnoštvo informacija o strukturi i svojstvima uzorka, napose o kristalnim strukturama minerala (kamen, anorganski pigmenti, žbuke...). Polarizirajući se mikroskop obično upotrebljava za identifikaciju pigmenata na slikama starih majstora i na zidnim slikama. S obzirom

²⁶ About GCI Science, Polarizing Light Microscopy, <http://www.getty.edu/consevation/science/about/plm.html>, (10. 8. 2011.).



31 Jedan od modela polarizirajućih mikroskopa tvrtke Leica

One of the models of the polarized microscopes produced by the Leica company



32 Lijevo: verdigris u ravno polariziranoj svjetlosti. Desno: verdigris između dvaju križanih snopova polarizirane svjetlosti. (preuzeto iz programa Mactaggart, P. and A. (2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2007.): PigmentID, Copyright P. and A. Mactaggart).

Left: verdigris in linear polarized light. Right: verdigris between two inter-crossed beams of polarized light. (taken from the program Mactaggart, P. and A. (2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2007.): PigmentID Copyright P. and A. Mactaggart).

na to da je uz polarizaciju opremljen i UV fluorescencijom pomaže u istraživanju veziva slikanih slojeva najčešće preko mikropresjeka. Također se primjenjuje za istraživanje starih metala, vrste kamena i minerala... (sl. 31, 32).

Pri identifikaciji pigmenata rabi se ključ s pomoću kojeg se uspoređuju opservacije. Danas se na tržištu može birati hoće li ključ ponuditi specijalizirana knjiga ili softver. Softver nije (zasad) nikako automatiziran, već operater eliminira obilježje po obilježje. U softveru izabire svojstva pigmenta (*features*) prema onome što se vidi. Najprije boja, a zatim, po redu, druga obilježja. Na kraju softver ponudi opcije sa slikama standarda i napomenama na što se pri gledanju treba obratiti osobita pozornost kako bi se ispravno identificiralo o kojim se pigmentima radi (oblik i veličina čestica, apsorpcija svjetlosti, reljef). U tome smislu softver nije napose olakšao posao, ali ta ocjena ovisi o osobnim preferencijama operatera.

Polarizirajući svjetlosni mikroskop često je prva analitička tehnika istraživanja strukture predmeta.²⁷

III. 2. XRF (X-Ray Fluorescence ili rengenska fluorescentna analiza²⁸)

XRF je nedestruktivna analitička metoda koja se primjenjuje za identifikaciju i određivanje koncentracije elemenata u materijalu. Postoje vrlo različiti modeli XRF uređaja, ali se općenito mogu dijeliti na stacionarne, poluprijenosne i prijenosne. XRF atome analiziranog materijala ionizira

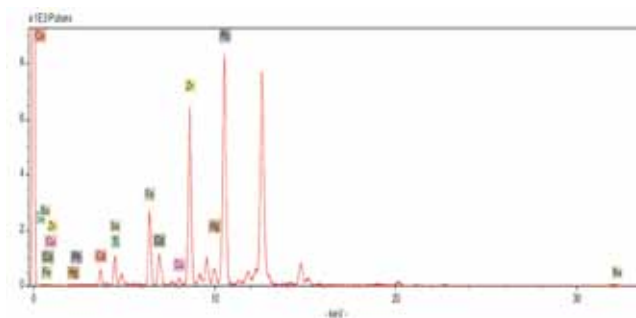
²⁷ Isto.

²⁸ Često se ova tehnika označuje kraticom hrvatskog prijevoda „RFA“. O odabranom pristupu u ovom članku v. I. 2. Uvodne terminološke napomene.



33 Jedan od prijenosnih modela XRF-a tvrtke Thermo Scientific

One of the portable XRF models made by the Thermo Scientific Company



34 XRF spektar tamno plavo-crne boje na slici Josipa Račića *Žena s kravatom* (Olovna i cinkova bijela, prusko plava, kobaltova plava i azurit te cinober). (Analizirao D. Mudronja, HRZ).

XRF dark blue-black spectrums on Josip Račić's paintings *Woman with a Tie* (lead and zinc white, Prussian blue, cobalt blue and azurite as well as vermilion). (Analyzed by D. Mudronja from the Croatian Restoration Institute HRZ).

fotonima RTG zračenja ili gama-zračenja, što rezultira emisijom fluorescentnoga zračenja iz materijala, karakterističnog za sustav prisutnih elemenata²⁹. Detektor skuplja te informacije i uređaj ili kompjutor ih obrađene prikazuje u obliku grafikona prisutnih elemenata i njihove koncentracije³⁰ (sl. 33, 34).

Detekcijom fluorescentnoga zračenja iz materijala i njegovom analizom moguće je ustanoviti prisutnost elemenata između kalija i urana.³¹ Na uređajima srednjega cjenovnog razreda, ovisno o spretnosti i znanju operatera, uz dodatnu prilagodbu uvjeta postoje načini da se detektiraju elementi već i od natrija. Prijenosni, pa ni poluprijenosni XRF uređaji uglavnom neće pružiti uporabljive informacije o organskim materijalima, ali postoje stacionarni uređaji maloga promjera snopa zračenja i dovoljnog napona da detektiraju i neke organske pigmente.³² Kod stacionarnih uređaja moguće je dokazati elemente već od B, dakle i organske pigmente, a primjenom tzv. polikapilarne optike moguće je analizirati i mikropresjeke po slojevima zrakom promjera od samo 30 μm .³³ Ipak, uglavnom se može reći da su uobičajene XRF metode primjerene samo za elementarnu analizu anorganskih materijala, uključujući i anorganske pigmente u sloju boje. Mnogi su modeli XRF-a namijenjeni analizi ruda ili metalnih legura te je promjer njihova snopa zračenja neupotrebljivo velik (čak više od 1 mm) za analizu pigmenata na slici, a još je manje upotrebljiv za analizu mikropresjeka po slojevima.

Odgovarajući XRF uređaj može identificirati površinske pigmente na slici bez uzimanja uzorka, sastojke bronce i elementarni sastav ranih fotografija, grafičkih tehnika i kostima.³⁴ Treba imati na umu da je XRF površinska metoda i kao takva može pružiti informaciju o sastavu materijala samo na površini. Uporabom posebne optike koja omogućuje tanki snop zračenja moguće je analizirati i mikropresjeke po slojevima. XRF ne može bez uzorkovanja presjeka materijala pružiti kvalitetnu informaciju o sastavu materijala koji nije dubinski homogen. U takvim se slučajevima materijal može uzorkovati, smrviti, homogenizirati i analizirati, ali onda u takvom slučaju XRF ne možemo smatrati nedestruktivnom metodom.³⁵ Ta metoda homogeniziranja primjenjuje se u analiziranju ruda i u petrografiji – rjeđe u drugim analizama.

III. 3. PIXE (Particle-Induced X-Ray Emission ili (rjeđe) Proton-Induced X-Ray Emission)

PIXE daje rezultate komplementarne XRF analizi. Potrebno je reći da je krajnji rezultat ili efekt kod ovih metoda jednak – događa se fluorescencija rentgenskih zraka iz uzorka pobuđena kod PIXE-a ubrzanim česticama, a kod XRF-a RTG zrakama.³⁶ S obzirom na različite energije pobude PIXE-om proučavamo donji dio spektra, a kod XRF-a srednji dio dobivenoga fluorescentnoga spektra.³⁷ PIXE je nedestruktivna analitička metoda koja se primjenjuje za identifikaciju i određivanje koncentracije elemenata u materijalu. PIXE atome najčešće ionizira protonima,³⁸ tj.

29 Jakšić, M. (2007.): Nerazorne nuklearne metode u istraživanjima predmeta kulturne baštine, prezentacija Instituta Ruđer Bošković na Sveučilištu u Dubrovniku 2007.

30 Ferretti, M., nav. dj. 11-19.

31 Mudronja, D., (2009.): Laboratorijsko izvješće o istraživanju slike *Žena s kravatom* Josipa Račića, Zagreb, neobjavljeno.

32 Podatak iz osobne korespondencije s Domagojem Mudronjom, voditeljem Prirodoslovnog laboratorija HRZ-a.

33 Isto.

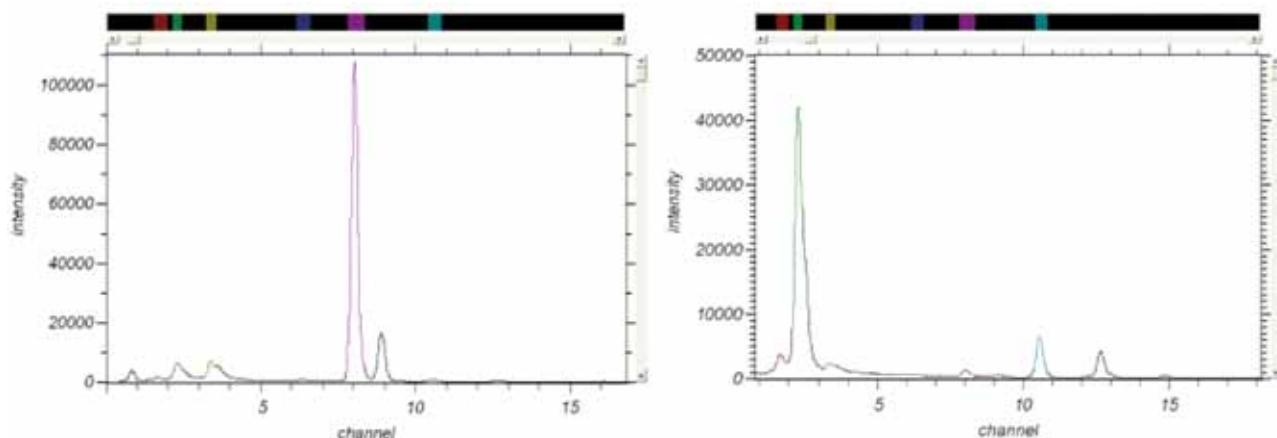
34 About GCI Science, X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF), <http://www.getty.edu/conservation/science/about/xrf.html>, (15. 8. 2011.).

35 Willis, J. and Duncan, A. (2008.): Understanding XRF Spectrometry, PANalytical B.V.

36 Podatak iz osobne korespondencije s Domagojem Mudronjom, voditeljem Prirodoslovnog laboratorija HRZ-a.

37 Isto.

38 Jakšić, M., nav. dj.



35 Rezultat kvalitativne PIXE analize legure Apoksiomena u Institutu „Ruđer Bošković“: lijevo: olovo, desno: bakar. (preuzeto iz prezentacije M. Jakšića, nav. dj.)

Result of the quality PIXE analysis of the alloy on the Apoxyomen statue at the Ruđer Bošković Institute: left lead, right copper. (taken from a presentation M. Jakšić, op. cit.)



36 PIXE in air analiziranje legure na spoju glave Apoksiomena u Institutu „Ruđer Bošković“ (preuzeto iz prezentacije M. Jakšića, nav. dj.)
PIXE in air analysis of the alloy at the connection of Apoxyomen's head at the Ruđer Bošković Institute (taken from a presentation M. Jakšić, op. cit.)

metoda se temelji na poticanju elemenata u materijalu na emisiju različitih valnih duljina unutar zone RTG zračenja s pomoću ionskoga snopa protona³⁹ (sl. 35- 39).

Na slici 41 prikazana je metoda analiziranja PIXE in air.⁴⁰ Snop zračenja je promjera oko 2 mm. Zbog rada na zraku nije moguće detektirati elemente nižih energija.⁴¹ Na slikama 42 i 43 prikazan je rezultat analize metodom PIXE *microprobe* čiji je snop zračenja 2 μm .⁴² U mikroprobi je moguće analizirati samo male uzorke. Uporabom tako male zrake u mikroprobi moguće je analizirati anorganske i organske (upotrebom RBS detektora) pigmente po slojevima mikropresjeka.⁴³ Komplementarnost s XRF-om

očituje se i u tome da se prijenosnim XRF-om ili metodom PIXE *in air* površinski odredi područje na umjetnini, na temelju čega se izaberu zone od interesa s kojih se uzme uzorak za mikropresjek te se tada stacionarnim XRF-om ili mikroprobom PIXE-a ili kasnije spominjanim SEM+EDX-om precizno odredi elementni sastav po slojevima uzorka umjetnine.⁴⁴ Osim toga, isto kao i XRF, i PIXE je površinska metoda i kao takva može pružiti informaciju o sastavu materijala samo na površini.⁴⁵

III. 4. XRD (X-Ray Diffraction ili difrakcija x-zraka)

Nedestruktivna je tehnika koja se primarno primjenjuje kao brza metoda kvantitativnog i kvalitativnog identificiranja i karakteriziranja kristalinih materijala, organskih i anorganskih. Poput XRF-a i PIXE-a, to je površinska metoda i, ako uzorak nije dubinski homogen, potrebno ga je samljeti ili izraditi mikropresjek – tada je to destruktivna metoda. Otkriva tip i prirodu kristalinih faza, strukturnu konstrukciju i stupanj kristalčnosti, veličinu i orijentaciju kristala te količinu amorfnog sastava. XRD je metoda analiziranja anorganskih materijala, ali se uspješno može primijeniti i za kvantitativnu strukturnu analizu organskih tankih premaza (filmova).⁴⁶ U konzervatorsko-restauratorskoj struci XRD se uglavnom rabi za određivanje pigmenata, prirode alteracija metala i građevinskih materijala, identifikaciju korozijskih produkata na metalima, pigmentima i u slikarskim osnovama, karakterizaciju minerala u kamenu, žbuci i zemljanim materijalima.⁴⁷ Zanimljiv je i za određivanje kristalinih struktura u papiru i u tekstilu. Stupanj kristalčnosti tekstila otkriva stupanj destrukcije

39 Ferretti, M. nav. dj., 19-23.

40 Iz osobne korespondencije s Domagojem Mudronjom, voditeljem Prirodoslovnog laboratorija HRZ-a.

41 Isto.

42 Isto.

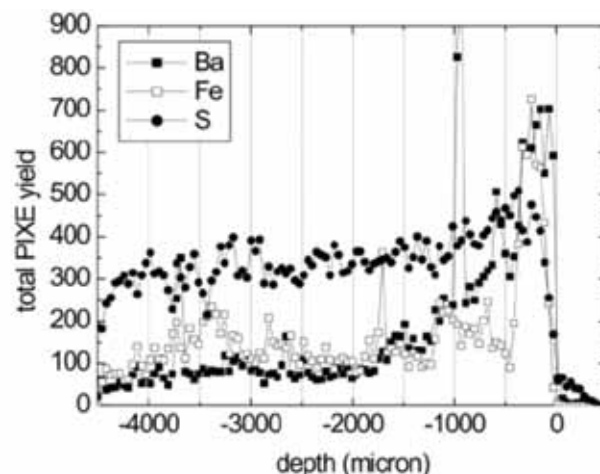
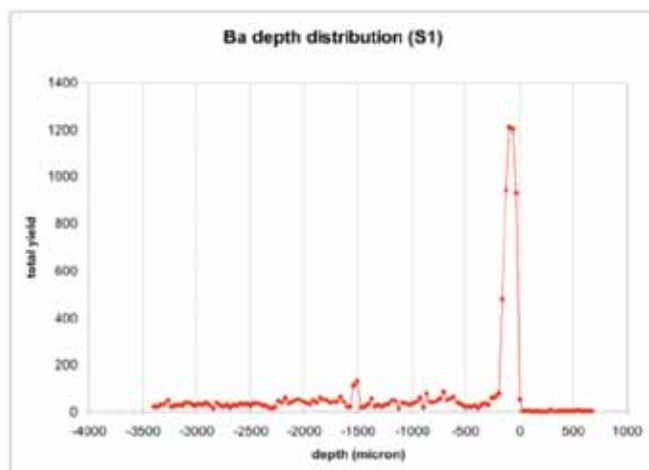
43 Isto.

44 Isto.

45 Johansson, S. A. E., Campbell, J. L., Malmqvist, K. G., etc. (1995.): *Particle-induced X-ray emission spectrometry* (PIXE), John Wiley and Sons Ltd., 7-19.

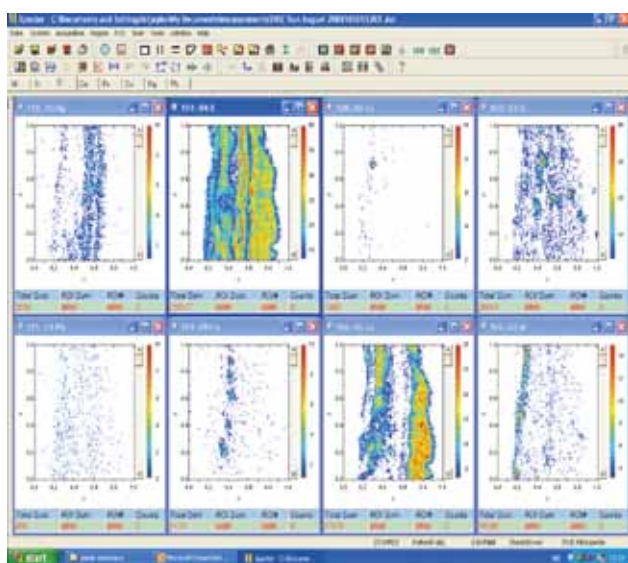
46 http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_scattering_techniques, (31. 7. 2011.).

47 About GCI Science, X-ray Diffractometry (XRD), <http://www.getty.edu/conservation/science/about/xrd.html>, (15. 8. 2011.).



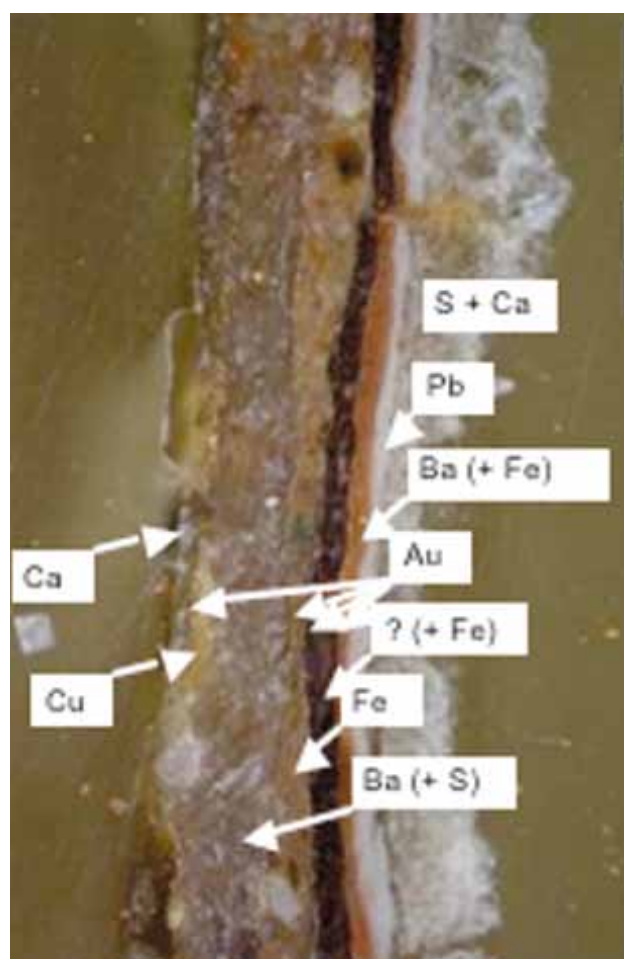
37 Rezultat kvalitativne PIXE analize kamena na južnom portalu crkve sv. Marka u Zagrebu. Analiza je rađena u Institutu „Ruđer Bošković“, nakon tretmana polikromiranog kamena amonijevim karbonatom i barijevim hidroksidom. Analiza pokazuje varijacije koncentracije preostalog barija i sumpora po dubinama kamena.

Result of the quality PIXE analysis of the stone on the south portal of the Saint Mark's Church in Zagreb. The analysis was done in the Ruđer Bošković Institute, after the treatment of the poly-chrome stone with ammonia carbonate and barium hydroxide. The analysis showed variations in the concentrations of the remaining barium and sulfur in the interior of the stone.



38 2D mapa kvantitativne distribucije elemenata u uzorku sloja boje sa slike koju je restaurirao HRZ, a PIXE analizu obavio je Institut „Ruđer Bošković“ (preuzeto iz prezentacije M. Jakšića, nav. dj.)

2D map of the quantitative distribution of elements in the paint layer sample from the painting restored by the Croatian Restoration Institute, while the PIXE analysis was done by the Ruđer Bošković Institute (taken from a presentation M. Jakšić, op. cit.)



39 Fotografija mikropresjeka sloja boje sa slike. Duljina mjere zacrtane u fotografiji iznosi 200 μm . (izradila: P. Kursar)

Photo of the micro cross-section of the paint layer from the painting. The length of the measure marked on the photo is 200 μm . (produced: P. Kursar)



40 Jedan od modela XRD analizatora (difraktometara)
One of the models of the XRD analyzers (defraktometers)

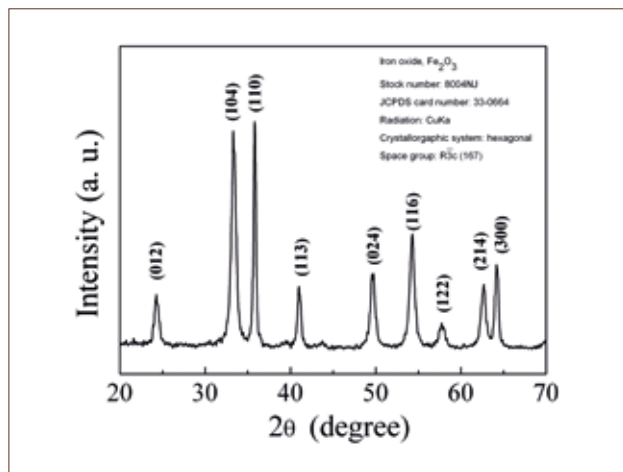
vlakana, što ne vrijedi za papir kojemu stupanj kristaličnosti može potjecati od načina proizvodnje, tj. ciljane čvrstoće u proizvodnji (sl. 40, 41).

Postoji više različitih XRD tehnika. Sve se baziraju na upadu x-zraka na kristal, odakle se reflektiraju, rasipaju i interferiraju. Ta se slika bilježi na detektoru (ranije na filmu, danas na CCD senzoru). Promatraju se intenzitet rasutih x-zraka, kut upada, valna dužina i polarizacija. Slika se uspoređuje s referentnom bazom podataka.⁴⁸

III. 5. Spektrofotometrija

Spektrofotometrija je kvantitativno mjerenje refleksijskih ili transmisijskih svojstava nekog materijala s obzirom na valne duljine. Iako je koncept relativno jednostavan, mjerenje refleksije ili transmisije uključuje pažljivo ukalibrirane geometrijske i spektralne uvjete pri mjerenju.⁴⁹ Spektrofotometrija može mjeriti u vidljivoj svjetlosti, u UV području ili IR području elektromagnetnoga spektra. Spektrofotometrija uključuje uporabu spektrofotometra. To je poseban fotometar (svjetlomjer) koji može mjeriti intenzitet raznih valnih duljina. Najčešći su tzv. UV-Vis spektrofotometri. Rabe se za mjerenja u UV i vidljivom dijelu spektra. IR spektrofotometri bitno su različiti i primjenjuju se za mjerenja u IR dijelu spektra (sl. 42).

U konzervatorsko-restauratorskoj struci spektrofotometri se upotrebljavaju za određivanje i mjerljivu kvantifikaciju stupnja diskoloracije pigmenata, bojila, lakova, veziva... u različitim istražnim ili eksperimentalnim situacijama. Služi i u identifikaciji organskih bojila; mjeri stupanj zaštite koji osiguravaju UV filtri; izračunava indeks uzvrata boje novih tehnika osvjetljenja...⁵⁰



41 Primjer dobivenoga rezultata
(preuzeto s <http://www.nanoamor.com/xrd/xrd-Fe2O3-8004NJ.jpg>)
Example of the acquired result
(taken from <http://www.nanoamor.com/xrd/xrd-Fe2O3-8004NJ.jpg>)



42 Jedan od modela UV-Vis spektrofotometara
One of the UV-Vis spectrophotometer models

III. 6. IR spektroskopija i FT-IR (Fourier Transform Infrared)

IR spektroskopija je najrasprostranjenija metoda u muzejskim i konzervatorsko-restauratorskim laboratorijima.⁵¹ FT-IR se smatra glavnom metodom među IR spektroskopijama (IRS). Postoje stacionarni i prijenosni FT-IR uređaji. Mane su prijenosnih slične kao i u slučaju XRF-a, ali ubrzani razvoj tehnologije smanjuje taj jaz.

FT-IR je potpuno zamijenio disperzivnu IRS u većini aplikacija zbog superiornije brzine i osjetljivosti.⁵² FT-IR metoda temelji se na prolasku IR zračenja kroz uzorak. Dio se IR zračenja apsorbira u uzorku, a dio prolazi (transmitira). FT su matematički algoritmi za pretvorbu dobivenih

⁴⁸ Ferretti, M., nav. dj., 39-42.

⁴⁹ Spectrophotometry, <http://www.nist.gov/pml/div685/grp03/spectrophotometry.cfm> (11. 8. 2011.).

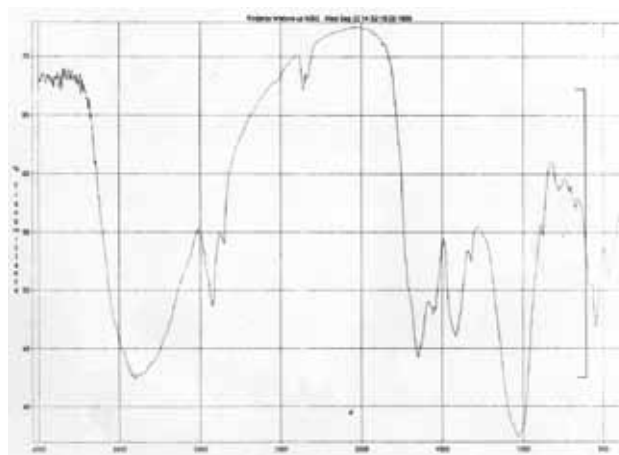
⁵⁰ About GCI Science; Ultraviolet/Visible Spectroscopy (UV/VIS), <http://www.getty.edu/conservation/science/about/uvvis.html>, (13. 8. 2011.).

⁵¹ Derrick, M. R., Stulik, D., Landry, J. M. (1999.): *Infrared spectroscopy in conservation science*, Los Angeles, VII.

⁵² Sherman Hsu, C.-P. (1997.): *Infrared Spectroscopy*, u Settle, F. editor, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, 254, Prentice Hall PTR.



43 Jedan od modela FT-IR spektrometara
One of the FT-IR spectrophotometer models



44 FTIR spektar uzorka sloja „maglice“ na površini slike slike Rođenje Kristovo s tzv. Dürerova triptiha iz sakristije zagrebačke katedrale (guma stabla višnje, karbonati i silikati). Analizirao laboratorij tvrtke Kutrilin Zagreb.

FTIR spectrum of the “mist” layer of the sample on the surface of the painting the Birth of Christ from so called Dürer’s Triptych in the sacristy of the Zagreb Cathedral (rubber from the sour cherry tree, carbonates and silicates). Analyzed in the laboratory of the Kutrilin Company in Zagreb.

interferometara u spektre.⁵³ Rezultirajući spektar reprezentira molekularnu apsorpciju i transmisiju stvarajući molekularni *fingerprint* (sl. 43, 44).

Kako ne postoje dva ista otiska prsta, tako ne postoje ni dva ista IR spektra. FT-IR je pogodan za identifikaciju nepoznatog materijala, određivanje kvalitete ili konzistentnosti uzorka i određivanje količine komponenata u smjesi⁵⁴. Pogodan je za kvalitativnu analizu (identifikaciju) svih vrsta organskog materijala i velikoga broja anorganskih.⁵⁵ FT-IR mikroskop može imati snop zračenja vrlo maloga promjera (oko 50 µm), što omogućuje analizu stratigrafije slojeva boje, i to kako vezivnih materijala, tako i lakova (organskih i anorganskih) i karakterizaciju organskih i anorganskih pigmenata i bojila.⁵⁶ Prema oglasu jednoga proizvođača, s modernim softverskim algoritmima IR je izvrsno oruđe i za kvantitativnu analizu.⁵⁷ Osim mikroskopa, postoji tzv. ATR dodatak koji također omogućuje nedestruktivnu, a najčešće i neinvazivnu analizu predmeta⁵⁸, ali za većinu modela treba mali uzorak staviti u analizator, tj. invazivno odvojiti od predmeta ili objekta baštine.

Primjedba o IR spektroskopskom datiranju

IR spektroskopsko datiranje „izumio“ je objavio i patentirao Gottfried Matthaes iz milanskog *Museo d’Arte e*

Scienza još 1993. godine. Isti je autor napisao niz tekstova kojima prezentira metodu, a najinformativniji članci su *The spectroscopic Dating of Art Objects in the Laboratory of the Museo d’Arte e Scienza*⁵⁹ i *Spectroscopic dating and classification of wood*⁶⁰.

U tim se radovima autor i nositelj patenta potrudio rastumačiti kako ta metoda funkcionira. Ali, s obzirom na to da je metoda patentirana, nitko je drugi ne smije primjenjivati dokle god je patent valjan. Dakle, neovisna evaluacija patentirane metode pravno je nemoguća. Svi izvještaji, osim jednog, koji se bave IR spektroskopskim datiranjem potječu od Gottfrieda Matthaesa. Autor navodi da je to metoda *apsolutnog datiranja drvenih umjetničkih predmeta s iznimkom datiranja drva mahagonija, palisandera i kestena za koje navodno nije pouzdano*⁶¹.

Ako je bit znanosti u tome da znanstvena metoda kojom informacija postaje znanje mora biti neovisno provjerljiva i ponovljiva – onda se nakon patentiranja IR spektroskopskog datiranja ta metoda ne može smatrati znanstvenom jer ne bi smjela biti neovisno provjerljiva dok god je patent valjan.

Drugi razlog zbog kojeg treba s rezervom gledati na IR spektroskopsko datiranje leži u činjenici da jedini

⁵³ Iz osobne korespondencije s Domagojem Mudronjom, voditeljem Prirodoslovnog laboratorija HRZ-a.

⁵⁴ Thermo Nicolet Corporation (2001.), *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2, Madison.

⁵⁵ Sherman Hsu, C.-P., nav. dj., 247.

⁵⁶ About GCI Science, *Infrared Spectroscopy (FTIR)*, <http://www.getty.edu/consevation/science/about/ftir.html>, (15. 8. 2011.).

⁵⁷ Thermo Nicolet Corporation, nav. dj., 3.

⁵⁸ Iz osobne korespondencije s Domagojem Mudronjom, voditeljem Prirodoslovnog laboratorija HRZ-a.

⁵⁹ Matthaes, G.: *The spectroscopic Dating of Art Objects in the Laboratory of the Museo d’Arte e Scienza*, http://www.spectroscopyforart.com/index-ing.htm#how_to_take_wood_samples_, (15. 9. 2011.)

⁶⁰ Matthaes, G. (2002.): *Spectroscopic dating and classification of wood, Postprints of the Wooden Artifacts Group (American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Wooden Artifacts Group)*, 65-68, Washington.

⁶¹ Isto.



45 Jedan od modela Ramanova mikroskopa
One of the Raman microscope models

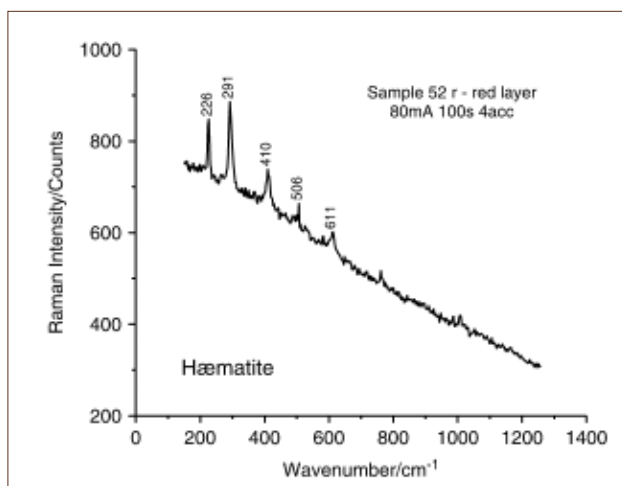


46 Ručni Inspector
Raman Spectrometer
Manual Inspector
Raman Spectrometer

znanstveni izvještaj o ovoj metodi koji nije napisao Gottfried Matthaes poriče valjanost te metode. Usprkos patentu, u njemačkom časopisu „Restauro“ objavljuju Peter Klein, Ilka Petersen i Oskar Faix članak koji navodi: *Naši testovi koje smo obavili primjenom najsuvremenijih spektroskopskih metoda nisu pokazali nikakvu povezanost između apsorpcijskog intenziteta spektra i starosti uzorka... Prema sadašnjem stupnju spoznaja, nemoguće je odrediti starost primjenom IR spektroskopije. Ta metoda nije nikakva alternativa dokazanim tehnikama datiranja (dendrokronologiji i metodi radiougljika (^{14}C)).*⁶² U literaturi nema referencija na temelju kojih bi se zaključilo da se ijedna druga institucija u svijetu bavi IR spektroskopskim datiranjem, osim spomenutoga milanskog muzeja.

III. 7. Ramanova spektroskopija (Raman spectroscopy)

Ramanova spektroskopija daje rezultate komplementarne IR spektroskopiji. Ono što se bolje vidi IR spektroskopijom lošije se vidi Ramanom i obratno zbog prirode vibracije molekula. Postoje modeli koji modularno kombiniraju obje spektroskopije. Ramanova se spektroskopija temelji na rasipanju monokromatske laserske svjetlosti u UV, vidljivom ili IR području. Iako postoje prijevori u komercijalnom predstavljanju proizvođača i stalno usavršavanje komercijalnih modela, čini se da je ipak laserski snop zračenja najiskoristiviji u IR području. Sve se Ramanove spektroskopske metode primjenjuju u analiziranju baštine, a moglo bi se reći da se najčešće spominje FT-Ramanova spektroskopija⁶³. U interakciji s molekularnim vibracijama



47 Izgled Ramanova spektra sloja crvene boje koji je otkrio da je posrijedi hematit (preuzeto iz: Liparota, M. C., [et al.] (2008): Micro-Raman analysis for the identification of pigments from 19th and 20th century paintings, Journal of Raman Spectroscopy, Volume: 39, Issue: May 2008. 1091–1098, Wiley).

Raman's spectrum of the red colour layer which revealed that hematite was there (taken from: Liparota, M. C., [et al.] (2008): Micro-Raman analysis for the identification of pigments from 19th and 20th century paintings, Journal of Raman Spectroscopy, Volume: 39, Issue: May 2008. 1091–1098, Wiley).

pobuđeni fotoni stvaraju promjene energije. Izmjene energije daju informaciju o vibracijskim modovima u sustavu. Vibracijske su informacije specifične za kemijske veze i simetriju molekula. Tako Raman pruža *fingerprint* po kojem se molekula identificira (sl. 45-47).

Ramanova se spektroskopija primjenjuje za karakteriziranje materijala, mjerenje temperature i otkrivanje kristalografske orijentacije uzorka. Sastoji se od lasera, monokromatora i detektora (CCD ili PMT)⁶⁴. Može se kombinirati i s mikroskopom za mikrospektrometriju. Ramanova spektroskopija ima vrlo brojne tehničke varijacije u izboru laserske svjetlosti, monokromatora, detektora i opcije mikroskopa.

Načelno, Raman se smatra iznimno važnom analitičkom metodom karakteriziranja materijala baštine jer je u mogućnosti karakterizirati i organski i anorganski materijal, ali su razlike među modelima na tržištu goleme.

⁶² Klein, P., Petersen, I. and Faix, O. (1998.): Infrarot-Spektroskopie für die Datierung von Holz: Möglichkeiten und Grenzen (Infrared spectroscopy for dating wood: possibilities and limitations), *Restauro* 104, br. 1, 46-51. München.

⁶³ Craddock, P., (2009.): *Scientific investigation of copies, fakes and forgeries*, 55-59, Elsevier.

⁶⁴ http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy (1.8.2011.)



48 SEM uređaj Jeol JSM 7000F u Institutu „Ruđer Bošković“
SEM device Jeol JSM 7000F at the “Ruđer Bošković” Institute

III. 8. Elektronski mikroskopi (SEM, FEM, TEM, ESEM)

U nas se u struci uglavnom primjenjuju SEM i ESEM. Elektronski mikroskop s najboljom dubinskom oštrinom jest skenirajući elektronski mikroskop (SEM). Izvrsna dubinska oštrina producira karakterističan trodimenzionalni izgled analiziranog uzorka, što je važno za razumijevanje površinske strukture uzorka. Zato su snimke koje producira SEM popularne ne samo u znanstvenim časopisima nego i u popularnim magazinima i filmovima.⁶⁵

SEM atome analiziranog materijala ionizira elektroni-
ma.⁶⁶ Prikazuje sliku uzorka skenirajući ga u rasteru snopom elektrona visoke energije. Za razliku od svjetlosti u optičkom mikroskopu, elektronski snop u SEM-u ne može formirati stvarnu sliku uzorka, nego samo virtualnu sliku iz signala koji se emitiraju iz uzorka.

SEM omogućuje promatranje i karakterizaciju heterogenih organskih i anorganskih materijala u nanometarskom (nm) do mikrometarskom (μm) mjerilu.⁶⁷ Glavna uporaba SEM-a jest dobivanje topografskih snimaka povećanja 10 – 10 000 puta, ali je mogućnost njegove uporabe raznovrsnija.⁶⁸ Rezolucija SEM-a ovisi o veličini elektronskoga snopa i stupnja interakcije materijala s elektronskim snopom. U svakom slučaju, rezolucija SEM-a nije dovoljna da se snime pojedinačni atomi kao što je to moguće TEM-om (*Transmission Electron Microscope*)⁶⁹, a povećanja uglavnom ne prelaze 100 000 puta.⁷⁰ Usprkos činjenici da se komercijalni SEM može nabaviti još od šezdesetih godina 20. st., tek je digitalna tehnologija olakšala i ubrzala operaterovu

65 Goldstein, J. et al. (2003): *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 1, Springer.

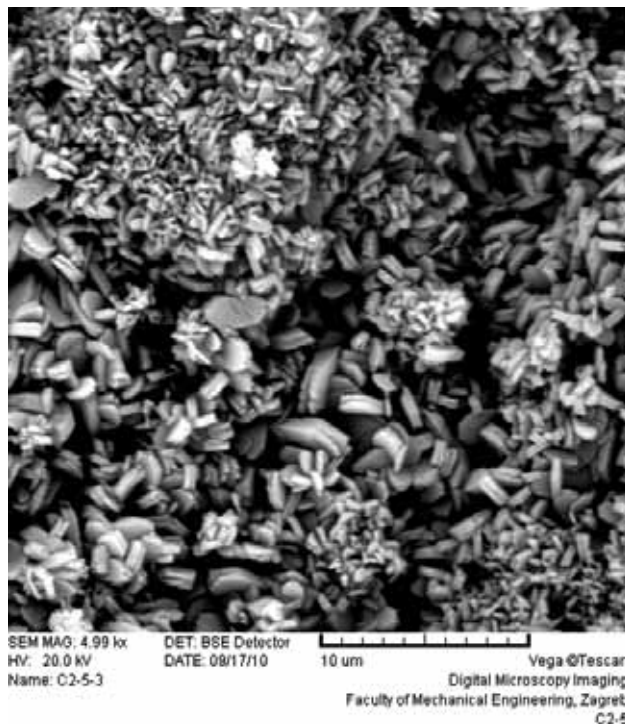
66 Jakšić, M., nav. dj.

67 Isto, 1.

68 Isto, 1.

69 http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope (3. 8. 2011.)

70 About GCI Science, Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM), <http://www.getty.edu/conservation/science/about/esem.html>, (8. 8. 2011.).



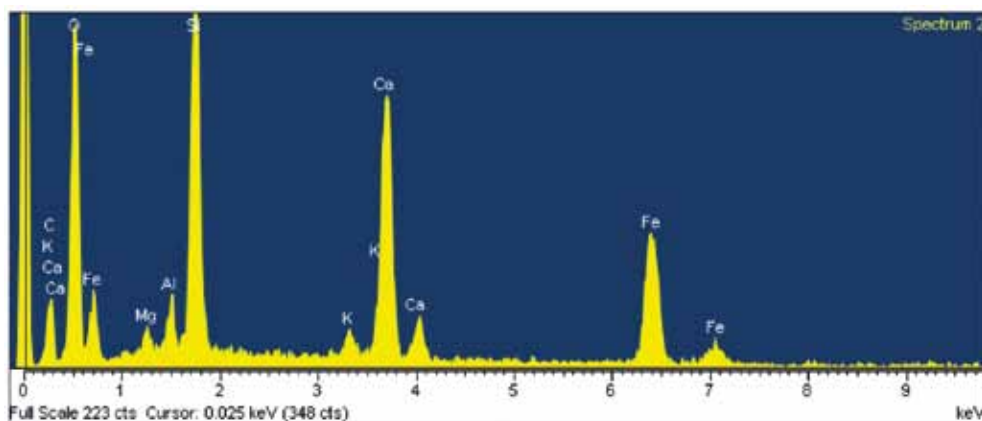
49 SEM snimka umjetno stvorenoga zaštitnoga sloja kalcijeva oksalata na kamenu s Peristila u Splitu. Snimljeno na Strojarskom fakultetu u Zagrebu. (neobjavljeno, preuzeto iz disertacije D. Mudronje)

SEM image of the artificially created protective calcium oxalate layer on the stone of the Peristil in Split. Imaging made at the Faculty of Engineering in Zagreb. (unpublished, taken from the dissertation D. Mudronja)

kontrolu. SEM ima neka ograničenja vezana za provodljivost površine uzorka za skeniranje, međutim, postoje načini nadvladavanja tih ograničenja. SEM nema tako velika ograničenja poput FEM-a (Field Emission Microscope). Naime, FEM omogućuje istraživanje molekularnih površina i struktura, ali ima vrlo ograničenu uporabu u analiziranju baštine jer je pogodan samo za materijale koji se mogu zaštititi, koji se mogu upotrebljavati u vakuumu i koji mogu tolerirati polje visoke elektrostatičnosti (metali) (sl. 48, 49).

Pri snimanju SEM-om uzorak mora biti u vakuumu i posebno pripremljen nekom vrstom provodljivog pokrova (naparivanjem); ESEM je pak dizajniran tako da uzorak može biti u nižem vakuumu i ne treba ga napariti da bi bio vodljiv tako da omogućujućuje snimanje uzoraka (čak i tekućina) koji nisu posebno pripremani. ESEM se rabi za određivanje elementarnog sastava uzoraka boje u mikrouzorcima; istraživanje bubrenja i stiskanja gipsa u zemljanim predmetima i objektima; dinamičku studiju korozije; kristalizaciju soli i njezin utjecaj na kamene predmete i objekte.⁷¹

71 Isto.



50 EDS površinske alteracije na kamenu Arene u Puli. Snimljeno na Strojarskom fakultetu u Zagrebu. (neobjavljeno, preuzeto iz disertacije D. Mudronje)

EDS surface alterations on the stone of the Arena in Pula. Registered at the Faculty of Engineering in Zagreb. (unpublished, taken from the dissertation D. Mudronja)



51 Jedan od EPMA analizatora tvrtke Jeol
One of the Jeol Company's EPMA analyzers

III. 9. EDS, EDX ili EDAX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)

Uz SEM se najčešće rabi EDS (također zvan i EDX ili rjeđe EDAX) u svrhu određivanja elementnog sastava analiziranog materijala.⁷² Primjenjuje se pri istraživanju elementnog sastava uzoraka najčešće analizom slojeva po mikropresjeku, a dobiveni je rezultat sličan PIXE i XRF spektrima jer se ovdje opet događa fluorescencija karakterističnih RTG zraka od uzorka u ovom slučaju pobuđenog ubrzanim elektronima.⁷³ Osnovna je razlika u tome što se njime dobiva nešto slabija rezolucija negoli na PIXE mikroprobi, što je katkad važno pri kvantitativnom određivanju.⁷⁴ Primarna uporaba EDS metode elementna je analiza vrlo malih uzoraka.⁷⁵ Za vrijeme EDS analize uzorak se ekspozira u elektronskom snopu unutar SEM mikroskopa. Elementni sastav uzorka određuje se na temelju analiziranja tako pobuđenih i emitiranih karakterističnih RTG zračenja.⁷⁶ EDS je primjenjiv za analiziranje metala i legura, keramike i minerala.⁷⁷ Primjenjuju se i tehnološke varijante ove metode, a metode se kontinuirano i razvijaju: AES (*Auger electron*

spectroscopy), XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), WDS (*wavelength dispersive X-ray spectroscopy*); može se uočiti i trend prema uporabi novijeg EDS detektora nazvanog SDD (*silicon drift detector*)⁷⁸ (sl. 50).

III. 10. EPMA (Electron probe microanalyzer) poznat i pod nazivom EMP (electron microprobe ili elektronska mikroproba)⁷⁹

EPMA, odnosno EMP kombinira elektronski mikroskop i *energy-loss spektrometer* (spektrometar gubitka energije)⁸⁰. EPMA može odrediti elementarnu kompoziciju iznimno malih uzoraka metala, kamena, keramike, stakla i pigmenata. EPMA mapira distribuciju alteracijskih komponenata u mikropresjecima; kvantificira sastav glazure na antičkim vazama; karakterizira površinu kamena; analizira patinu bronce; determinira kompoziciju srebrnih i zlatnih legura; identificira pigmente.⁸¹ Uski snop elektrona skenira uzorak i stvara sliku površine mapirajući pritom prostornu distribuciju svih elemenata periodnog sustava, osim vodika, helija i litija.⁸² Također se primjenjuje za kvantitativno određivanje kemijske kompozicije vrlo malih točaka (1 mikron)⁸³ do nekoliko milimetara⁸⁴ površine uzorka (sl. 51).

III. 11. Kromatografske metode analiziranja (TLC, GC, LC, HPLC, HPTLC)

Kromatografskih metoda ima mnogo⁸⁵, ali u istraživanju baštine najvažnije su TLC (Thin layer chromatography ili tankoslojna kromatografija), GC (Gas chromatography ili

72 Iz osobne korespondencije s Domagojem Mudronjom, voditeljem Prirodoslovnog laboratorija HRZ-a.

73 Isto.

74 Isto.

75 <http://www.semlab.com/edsanalysis.html> (2. 2. 2012.)

76 Isto.

77 Isto.

78 http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy (2. 2. 2012.)

79 Electron microprobe, http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_microprobe, (8. 8. 2011.).

80 Electron microprobe, http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_microprobe, (8. 8. 2011.).

81 About GCI Science, Electron Microprobe (EPMA), <http://www.getty.edu/consevation/science/about/epma.html>, (7. 8. 2011.).

82 Isto.

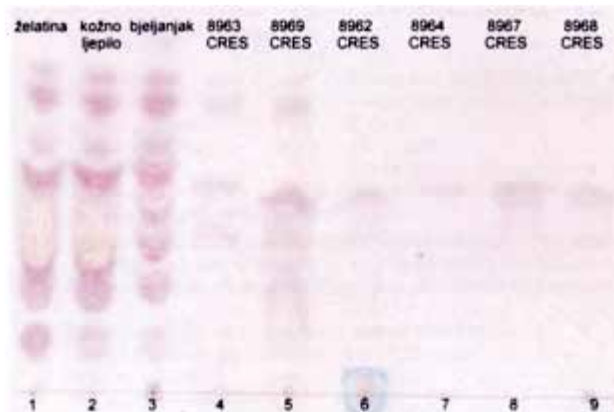
83 Isto.

84 Electron microprobe, http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_microprobe, (8. 8. 2011.).

85 O tome više na Wikipedijinoj web stranici „Chromatography“ <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromatography> (10. 8. 2011.).

plinska kromatografija) i HPLC (High Performance Liquid Chromatography ili tekućinska kromatografija visokog učinka). Iako bi se početak kromatografskih tehnika mogao datirati u sredinu 19. st., tehnike su dobile ime početkom 20. st., a znatno su se razvile od 1930-ih do 1950-ih godina.⁸⁶ Pojam kromatografske tehnike povezan je s načinom separiranja smjese i metodom detekcije razdvojenih komponenti. Smjesa se otapa u tekućini koja se naziva mobilnom fazom koja kroz smjesu uvodi drugi materijal nazvan stacionarnom fazom. Kako različiti sastojci smjese putuju različitim brzinama, tako se uzrokuje separacija.

TLC se provodi na staklu ili u plastičnoj ili aluminijskoj foliji koji su premazani materijalom koji je stacionarna faza. Kad se nanese uzorak, dodaje se otapalo (mobilna faza).⁸⁷ Detekcija razdvojenih komponenti kod TLC-a provodi se s pomoću kemijskih reakcija koje daju obojenje, a kod instrumentalnih metoda detektira se razlika u nekom od fizikalnih svojstava između analizirane komponente i nosioca uzorka (plin, tekućina). Postoje brojne metode unaprjeđenja TLC metode u smislu automatiziranja raznih koraka, povećanja rezolucije ili preciznije kvantifikacije. Takve metode unaprjeđenja često se obilježavaju oznakom HPTLC (High performance TLC ili TLC visokog učinka).⁸⁸ TLC je jedna od najboljih metoda za analizu organskih veziva u slikanim slojevima jer je vrlo osjetljiva. Općenito se primjenjuje za analizu tragova različitih materijala jer spektroskopske metode nisu učinkovite kad je riječ o mikrogramskim uzorcima. Uzorci koji se analiziraju TLC metodom nanose se na pločicu usporedo s uzorcima poznatog sastava. Reagensima za izazivanje boje traže se podudarni kromatogrami. Tom se metodom identificiraju proteinska veziva (tutkalo, jaje, kazein), šećerna (gumiarabika, med), terpenska (damar, kopal), bitumen, katran i voskovi; uljna se veziva analiziraju plinskom kromatografijom (GC), a polimeri infracrvenom spektroskopijom (FT-IR). Postupak identifikacije veziva provodi se radi svrstavanja veziva u određenu kemijsku grupu, nakon čega se vezivo detaljnije analizira u svojoj kemijskoj grupi, pa zatim još detaljnije prema specifičnim kemijskim reakcijama sve dok ne bude identificirano. TLC je jeftina i brza tehnika. Na web stranici <http://www.reachdevices.com/TLC.html> nalazi se detaljan opis metode pod naslovom „Thin Layer Chromatography: How To“.⁸⁹ Prije pojave digitalnih fotoaparata operateri koji su radili TLC najčešće su crtali i bojili kromatograme koje su dobivali u svrhu uspoređivanja, dokumentacije i prezentacije. Ipak, nije digitalna kamera unaprijedila i ubrzala TLC



52 TLC prisutnosti aminokiselina u hidrolizatu uzoraka sloja boje uzetih sa slike Madona Veneziana iz crkve sv. Franje Asiškog u Nerezinama (Cres). (TLC analiza rađena je u prirodoslovnom laboratoriju HRZ-a).

TLC presence of amino-acids in the hidrolizat of paint layer samples taken from the painting Madonna Veneziana in the church of Saint Francis of Assisi in Nerezine (Cres). (TLC analysis was performed in the nature laboratory of HRZ).

samo u tome. Olakšano je, a može se u nekim slučajevima reći, i omogućeno bilježenje fluorescencija i reflektografija u UV i IR području. Ta metoda širenja TLC-a na IR spektar rezultirala je dizajniranjem posebnih uređaja koji udružuju TLC s IR spektroskopijom, a u drugom slučaju i s masenom spektroskopijom.⁹⁰

GC (plinska kromatografija) pogodna je za analizu organskih materijala i veziva. Mobilna je faza inertni plin koji djeluje na komponente smjese u koloni napunjenoj stacionarnom fazom.

LC (Liquid chromatography ili tekućinska kromatografija) separacijska je tehnika u kojoj je mobilna faza tekućina, a najčešće se provodi u koloni. HPLC (High Performance Liquid Chromatography ili tekućinska kromatografija visokog učinka) metoda je pogodna za određivanje organskih boja, pigmenta i komponenata organskih materijala.

Na razini softverskih rješenja razvijeni su Chromatography Data Systems (CDS), čime se povećavaju funkcionalnost i učinkovitost instrumenata i kromatografskih tehnika⁹¹ (sl. 52).

III. 12. Masena spektrometrija (MS, FTICR MS, GC/MS, LC/MS-MS)

MS (*Mass spectrometry*) analitička je tehnika koja mjeri omjer mase prema naboju nabijenih čestica.⁹² Nabijenost čestica postiže se ioniziranjem kemijskih sastojaka kako bi se stvorile nabijene molekule ili fragmenti molekula.⁹³ Može

⁸⁶ Isto.

⁸⁷ Thin layer chromatography, http://en.wikipedia.org/wiki/Thin_layer_chromatography (11. 8. 2011.).

⁸⁸ Unaprjeđenja u kromatografskim tehnikama potiče i prati „Journal of Chromatography“ (Elsevier) koji se publicira od 1958. do danas.

⁸⁹ Thin Layer Chromatography: How To, <http://www.reachdevices.com/TLC.html> (11. 8. 2011.).

⁹⁰ Striegel, M. E., Hill, J. (1996.): *Thin-layer chromatography for binding media analysis*, 13, Los Angeles.

⁹¹ Primjerice: <http://www.frank-analab.hr/kromatografija.html#>, (11. 8. 2011.).

⁹² Sparkman, D. O. (2000.): *Mass spectrometry desk reference*, Pittsburgh.

⁹³ Isto.



53 Jedan od modela masenih spektrometara: maseni spektrometar Jeol AccuTOF™ DART®.
One of the models of mass spectrometers: mass spectrometer Jeol AccuTOF™ DART®.



54 Jedan od modela kombiniranog uređaja plinskoga kromatografa i masenoga spektrometra:

uređaj Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra High-End GC-MS

One of the models of the combined gas chromatograph and mass spectrometer device:

Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra High-End GC-MS

se kombinirati s tehnikama GC, LC i IM (*ion mobility*).⁹⁴ MS tehnika datira iz osamdesetih godina 19. st.; moderne MS tehnike izumljene su 1918./19. i još se razvijaju; tako je 2002. godine Nobelova nagrada za fiziku dodijeljena za unaprjeđenje MS tehnike.⁹⁵

MS se primjenjuje za određivanje mase čestica, elementa u uzorku ili u molekuli i za rasvjetljavanje kemijske strukture molekula. U prvoj uporabi MS-a određivale su se komponente u kompleksnim ugljikovodičnim smjesama; poslije se metoda primjenjuje za identifikaciju i strukturnu analizu kompleksnih materijala.⁹⁶ To je destruktivna metoda kojom se uništava uzorak. MS se primjenjuje za kvalitativnu i kvantitativnu analizu.

FTICR MS (*Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*) modifikacija je MS tehnike. To je tehnika vrlo visoke rezolucije kojom se mase mogu odrediti velikom preciznošću.⁹⁷ Postoje brojne modifikacije MS tehnike sličnog tipa.

Kombinirana GC/MS (plinska kromatografija i masena spektrometrija) pogodna je za određivanje važnih informacija o umjetničkim medijima poput voska, tempere, ulja, lakova, smola i guma; identifikaciju nepoznatih sastojaka ili kontaminacija u sličnim uzorcima; karakterizaciju hlapljivih sastojaka iz krutina...⁹⁸ Mnogi umjetnički mediji nisu dovoljno hlapljivi da bi se mogli kvalitetno istražiti GC tehnikom ili nisu dovoljno stabilni da bi podnijeli kemijski proces koji im izaziva hlapljivost; u takvim slučajevima LC/MS-MS kombinira analitičku moć MS-a sa separacijskim tehnikama koje mogu biti primjenjivane za određene sastojke.⁹⁹ Kompleksniji polimeri, etnografski predmeti,

bojila biljnog ili životinjskog podrijetla, smola stabala i arheološki materijal istražuju se LC/MS-MS-om (kombinirana tekućinska kromatografija i masena spektroskopija). HPLC i LC/MS-MS primjenjuju se za kvantitativnu analizu onečišćenja zraka u prostorijama i u muzejima; karakterizaciju veziva na bazi proteina i ugljikohidrata u uzorcima boje; karakterizaciju degradacije u distribuciji molekularne mase sintetskih polimera (sl. 53, 54).

IV. METODE DATIRANJA

IV. 1. Dendrokronologija

To je najpouzdanija i najpreciznija metoda određivanja starosti drva. Osim starosti, može se odrediti i u kojem je području stablo raslo. Dendrokronološka datacija temelji se na promjenama u debljini i izgledu godova koje tijekom rasta drva uvjetuju klimatski uvjeti. Promjene u solarnom ciklusu utječu na klimu na zemlji, a te promjene drvo bilježi u svojim godovima.¹⁰⁰

Uzorkovanje se mora raditi okomito na godove tako da se dobije presjek godova. Po pravilu je dendrokronologija destruktivna metoda jer se uzima presjek godova, iako ne mora biti u onim slučajevima gdje su karakteristični godovi jasni i izloženi tako da se mogu skenirati ili fotografirati i izmjeriti *in situ*. U tom je slučaju idealno godove zagladiti brušenjem. Također postoji mogućnost skeniranja godova s pomoću CT-a, što rezultira slikom koja nije dobivena destruktivnom metodom¹⁰¹. Nije svaki CT pogodan za takvo skeniranje jer je potrebna vrlo visoka razlučivost kako bi se

94 Mass spectrometry, http://en.wikipedia.org/wiki/Mass_spectrometry (11. 8. 2011.).

95 Isto.

96 Allen, R., Mass Spectroscopy, http://ehs.virginia.edu/ralphs_chemistry_courses/551/3/sld004.htm (12. 8. 2011.).

97 Fourier transform ion cyclotron resonance, http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform_mass_spectrometry (11. 8. 2011.).

98 About GCI Science, Gas Chromatography (GC) and GC/Mass Spectrometry (GC/MS), <http://www.getty.edu/conservation/science/about/gcms.html>, (14. 8. 2011.).

99 About GCI Science, Liquid Chromatography/Mass Spectrometry & High Performance Liquid Chromatography, <http://www.getty.edu/conservation/science/about/lcms.html>, (10. 8. 2011.).

100 Published by English Heritage (2004): *Dendrochronology, Guidelines on producing and interpreting dendrochronological dates*, English Heritage.

101 Preuss, P., Christensen K., and Peters, K. (1991.): The use of computer-tomographical X-ray scanning in dendrochronology, *Norwegian Archaeological Review*, Volume 24, Issue 2, 123-130, Routledge.



55 Svrđlo za minimalnu invaziju i destrukciju drva uzorkovanjem za dendrokronologiju

Minimum invasion and wood destruction drill through sampling for dendrochronology



56 Svrđla razne duljine za minimalnu invaziju i destrukciju drva za uzorkovanje s pomoću bušilice (preuzeto iz: Published by English Heritage (2004.): Dendrochronology, Guidelines on producing and interpreting dendrochronological dates, 22, English Heritage.).

Various bore lengths for minimum invasion and wood destruction for the sampling by way of drills (taken from: Published by English Heritage (2004.): Dendrochronology, Guidelines on producing and interpreting dendrochronological dates, 22, English Heritage.).

dobili uporabljivi rezultati. Uglavnom, skenirani se uzorci još uvijek smatraju eksperimentalnom metodom jer idealno je za analizu uzeti (invazivno) uzorak svih godova, a to je u konzervatorsko-restauratorskoj struci najčešće neprihvatljivo zbog jasnih razloga. Uzorci koji sadržavaju manje od 30 godova nisu uporabljivi jer je broj karakterističnih jedinstvenosti u tako malom uzorku nedovoljan da bi se uzorak iskoristio u svrhu datiranja.¹⁰² Centralna je banka podataka digitalizirana te postoje softveri za pretraživanje¹⁰³. Centralna banka podataka ili *International Tree Ring Data Bank* (ITRDB) nalazi se u *National Geophysical Data Center* u mjestu Boulderu, Colorado, SAD. Njihovi su podatci besplatni svima koji su pridonositelji, a *web* pristup je na stranici <http://www.ngdc.noaa.gov/palaeo/treering.html>. Preklapanjem dijelova uzoraka širi se ili potvrđuje baza podataka. U Hrvatskoj nemamo nijednu dendrokronološku bazu podataka, a najbliža je u Ljubljani. Razvojem digitalnoga pretraživanja i razmjene podataka te politikom ITRDB-a olakšano je osnivanje novih baza podataka i laboratorija u zainteresiranim centrima i kod istraživača bilo gdje u svijetu, tako da ne bi bilo preteško i u nas organizirati takav laboratorij i našu bazu podataka.

U konzervatorsko-restauratorskoj struci najčešće ne želimo datirati kad je raslo drvo, nego koliko je star predmet ili objekt koji nas zanima. Dendrokronologija određuje kad je i gdje rastao uzorkovani komad drva. Dendrokronologija ne može odrediti kad je taj komad drva iskorišten ili prenamijenjen za izradbu predmeta ili objekta koji se želi datirati. Dakle, ne mora uvijek biti slučaj da je predmet ili objekt koji nas zanima izrađen odmah nakon što su uzorkovani godovi rastom formirani, ali ipak (uz spomenutu ogradu)

nije potrebno posebno objašnjavati koliko je to vrijedna datacija. Dendrokronološka je analiza često ključan doprinos datiranju drvenoga predmeta ili objekta i u određivanju njegova podrijetla (sl. 55-57).

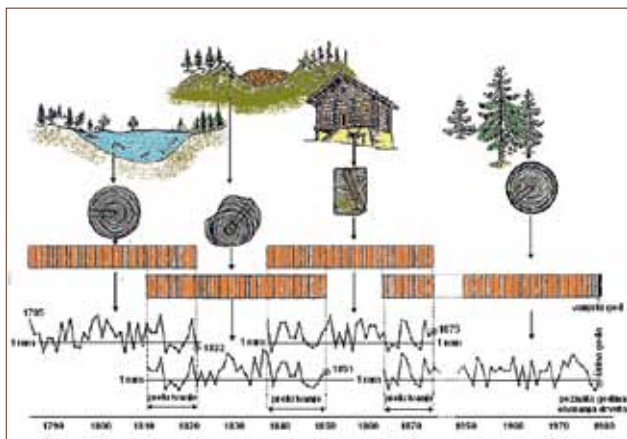
IV. 2. TL (termoluminiscencija)

TL je metoda datiranja mjerenjem akumulirane radijacijske doze tijekom vremena proteklog otkad se materijal koji sadržava kristalične minerale pekao. Za vrijeme mjerenja materijal se grije i bilježi se emitirani signal koji ovisi o stupnju radijacijske doze apsorbirane u materijalu. U konzervatorsko-restauratorskoj struci TL se primjenjuje za datiranje keramike, a uglavnom nije pogodan za datiranje porculana i predmeta od kamena. Moguće je datirati predmete stare 300-10 000 godina, ali je preciznost dosta loša (oko 15%).¹⁰⁴ Ako je keramika iskopana prije mnogo vremena ili nikad nije bila ispod zemlje, nepreciznost je mnogo veća. Da bi se dobila što preciznija datacija keramike, uzorak treba biti barem 0,5 cm deo i veličine barem 1 cm² te treba uzeti više njezinih uzoraka; da bi se utjecaj kozmičkoga zračenja preciznije mogao odrediti, keramika je trebala biti iskopana s lokacije koja je barem 30 cm ispod površine zemlje; nakon iskopavanja keramika se ne smije osušiti niti prati niti izlagati ikakvu zračenju, nego mora odmah biti zapakirana u tamne vodonepropusne vrećice i čuvana u potpunom mraku do TL mjerenja. Štoviše, s obzirom na to da TL određuje kad je predmet bio pečen, može se dogoditi da se datira trenutak kad je predmet bio izložen požaru ili kad se u njemu nešto zadnji put ispeklo.

¹⁰² Mills, C. (1988.): *Dendrochronology: the long and the short of it*, in *Science and archaeology*, Glasgow (eds Slater, E. A. and Tate, J. O.), BAR Brit Ser, 196, 549 – 65, Oxford.

¹⁰³ Izvrstan pregled postojećih dendrokronoloških softvera sakupljen je na <http://web.utk.edu/~grissino/software.htm> (31. 7. 2011.).

¹⁰⁴ Pigments through the Ages, Dating works, <http://www.webexhibits.org/pigments/intro/dating.html>, (6. 8. 2011.).



57 Preklapanje uzoraka (crossdating) s referentnim uzorcima u bazi podataka jedna je od osnovnih tehnika dendrokronološkog datiranja. Slika ilustrira stvaranje dendrokronološkoga stupa na temelju mjerenja starosti i aktivnosti ^{14}C pojedinih godina drveća različita porijekla. (preuzeto s: <http://www.irb.hr/hr/str/zef/z3labs/lna/C14/>).

Overlapping of samples (cross-dating) with referral samples in the database is one of the basic techniques of dendrochronological dating. The picture also illustrates the creation of a dendrochronological column on the basis of age establishment and ^{14}C activities of specific growth rings on tree of varied origin. (taken from: <http://www.irb.hr/hr/str/zef/z3labs/lna/C14/>).

Krivotvoritelji imaju uspješne načine kako prevariti TL. Naime, kako se za analizu eksponira nevidljivi i neoslikani dio posude (dno), krivotvoritelji dno posude izlažu umjetnom zračenju ili pri izradbi krivotvorine za dno posude koriste se nevrijednim, ali uistinu starim komadima keramike¹⁰⁵ (sl. 58).

IV. 3. Datiranje radiografijom (metoda ^{14}C)

Određivanje starosti materijala metodom radioaktivnog izotopa ugljika, ^{14}C , vrlo je pogodna metoda za apsolutno datiranje materijala organskog podrijetla starosti do oko 40 000 godina.¹⁰⁶ U živim je bićima uspostavljena ravnoteža između gubitka ^{14}C zbog radioaktivnog raspada i nadoknađivanja iz atmosfere. Nakon smrti organizma prestaje i izmjena tvari – koncentracija ^{14}C smanjuje se radioaktivnim raspadom pa je moguće odrediti koliko je vremena proteklo od smrti organizma.¹⁰⁷ Uzroci moguće pogreške u datiranju mogu biti razni. Pretpostavka za uspješnost jest stalna i jednolika produkcija ^{14}C u atmosferi, jednolika raspodjela izotopa ^{14}C , poznata aktivnost ^{14}C u uzorku u trenutku prestanka izmjene tvari s okolišem, nepostojanje kemijske ili izotopne izmjene s ugljikom iz okoliša nakon smrti organizma... Zbog nejednolike produkcije ^{14}C u atmosferi u prošlosti, potrebno je provoditi tzv.

105 Isto.

106 Bronić, I. K., Horvatinčić, N., i Obelić, B. (1999.): Određivanje starosti metodom ^{14}C , u *Doprinos laboratorijskih istraživanja u konzervatorsko-restauratorskim radovima*, simpozij održan u muzeju Mimara 21. travnja 1999., skripta HRD-a, X-1, Zagreb.

107 Isto.



58 TL instrument koji omogućuje mjerenje termoluminiscencijske svjetlosti iz uzorka i dataciju na temelju rate godišnje doze

TL instrument which enables the measurement of the thermo-luminescence light from the samples and dating on the base of the annual dose rate

dendrološku korekciju izmjerene ^{14}C starosti.¹⁰⁸ Eksplozije atomskih bombi, atomske centrale i drugi radioaktivni uređaji zadnjih su 60 godina ozbiljno poremetili prisutnost radioaktivnih izotopa u atmosferi, što dodatno čini nove izazove preciznosti metode datiranja ^{14}C .¹⁰⁹ Nadalje, moguća nepreciznost može potjecati od različite preciznosti različitih metoda ^{14}C datacije.

Mjerenje aktivnosti ^{14}C zahtijeva vrlo osjetljive tehnike: rabe se plinski proporcionalni brojači (GPC), tekućinski scintilacijski brojači (LSC) ili akceleratori (AMS – akceleratoraska masena spektroskopija). Maksimalna starost koja se može izmjeriti GPC metodom jest oko 40 000 godina, LSC metodom 50 000 godina, a AMS metodom nešto više od 60 000 godina. Najmanja količina uzorka potrebna za mjerenje GPC ili LSC tehnikama iznosi nekoliko grama, dok je za mjerenje AMS metodom dovoljno samo nekoliko miligrama.¹¹⁰ U Laboratoriju za mjerenje niskih radioaktivnosti Instituta „Ruđer Bošković“ mjerenja ^{14}C od 1968. do 2003. obavljala su se plinskim proporcionalnim brojačem, nakon čega je ta metoda napuštena. Od godine 2001. aktivnost ^{14}C mjeri se tekućinskim scintilacijskim brojačem *Quantulus 1220*, a 2010. godine uvedena je i tehnika pripreme grafita za mjerenje starosti miligramskih količina uzoraka akceleratorskim masenim spektrometrom (AMS), koja se obavljaju u inozemstvu.¹¹¹ Zbog nedovoljnog raspada ugljika metoda datiranja ^{14}C nije uporabljiva za materijale stare nekoliko desetaka godina, štoviše, neprecizna je i za materijale stare stotinu, dvjesto, pa i nekoliko stotina godina. Što je starost materijala veća (1 000 i više godina), to je metoda pouzdanija.

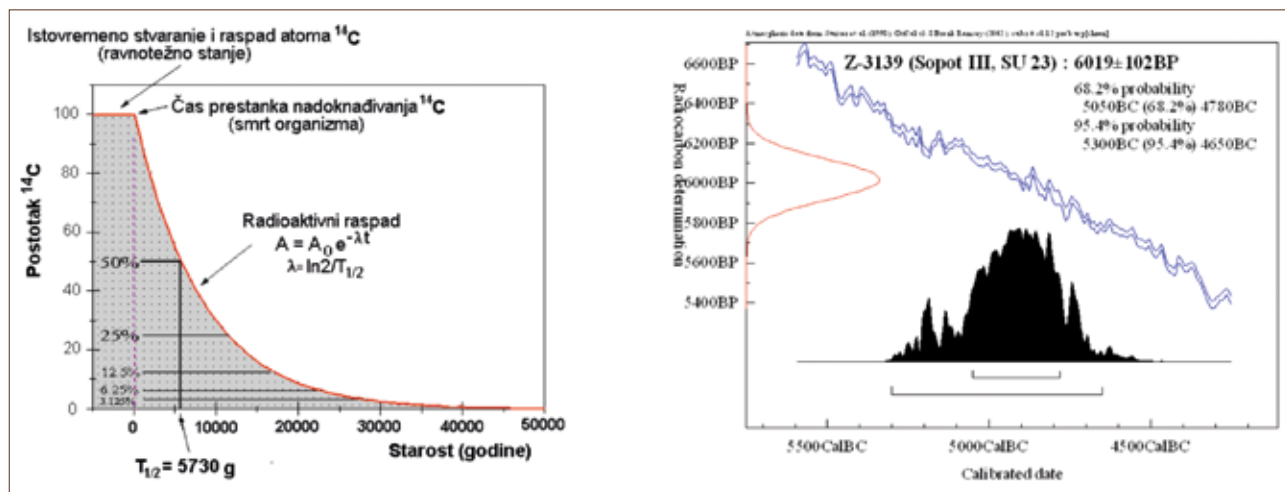
Metoda je destruktivna za uzorak i primjenjiva je samo na materijale koji sadržavaju ugljik. I neki anorganski materijali mogu sadržavati ugljik, primjerice, keramika koja

108 Isto.

109 Podatak iz rasprave na simpoziju održanom u muzeju Mimara 21. travnja 1999.

110 Metoda ^{14}C datiranja, <http://www.irb.hr/hr/str/zef/z3labs/lna/C14/>, (12. 8. 2011.).

111 Isto.



59 Lijevo: raspad ^{14}C kroz vrijeme t proteklo od smrti organizma. Desno: kalibracija konvencionalnih ^{14}C godina upotrebom programa OxCal razvijenog na Oxfordskom sveučilištu (Ch. Bronk Ramsey). (preuzeto s: <http://www.irb.hr/hr/str/zef/z3labs/lna/C14/>).

Left: decomposition of ^{14}C in time t elapsed since of death of the organism. Right: calibration of conventional ^{14}C years through the use of the OxCal programme developed at Oxford University (Ch. Bronk Ramsey). (taken from: <http://www.irb.hr/hr/str/zef/z3labs/lna/C14/>).

je uporabom i pečenjem mogla apsorbirati dovoljno ugljika da omogući dataciju metodom ^{14}C (sl. 59).

V. STANDARDIZIRANJE STRUČNOG NAZIVLJA KAO PREDUVJET ZA SREĐIVANJE STEČENOG ZNANJA I DISEMINACIJU INFORMACIJA

Standardiziranje stručnog nazivlja iznimno je važna pretpostavka koja omogućuje učinkovito pretraživanje baza podataka. Primjena računalnog tezaurusa pruža mehanizme potrebne za precizno određivanje značenja pojmova. Takva standardizacija predstavlja preduvjet za omogućavanje i uspostavu interoperabilnosti među različitim bazama podataka te različitim informacijskim sustavima za dokumentiranje i pretraživanje različitih aspekata istražnih radova na baštini i konzervatorsko-restauratorskih zahvata. Kako uspostavljanje stručnog nazivlja pretpostavlja suradnju stručnjaka različitih profila, rješenja za upravljanje stručnim nazivljem trebala bi podržavati višekorisnički rad i mehanizme suradničkog razvoja nazivlja. Takva rješenja omogućavala bi ovlaštenim stručnjacima komentiranje, predlaganje te usvajanje pojedinih naziva i hijerarhijskih veza. Implementacija takvih rješenja za upravljanje stručnim nazivljem omogućit će ne samo preciznije dokumentiranje konzervatorsko-restauratorskih zahvata već i sređivanje te izvođenje novoga znanja.

VI. ZAKLJUČAK

Jedan od ciljeva članka jest konzervatorima-restauratorima, konzervatorima i povjesničarima umjetnosti približiti prirodnoznanstvene metode istraživanja i dokumentiranja baštine na razini poznavanja što se čime može dobiti. Važna teza koja se mora iščitati iz članka jest da s pomoću prirodnoznanstvenih istraživanja

možemo saznati esencijalno važne informacije, ali se u mnogim slučajevima rezultati smatraju nepotpunima dok se s drugom različitom, a još bolje i trećom različitom metodom ne potvrdi isti rezultat. Uzroci pogrešnog, nedovoljno preciznog ili arbitrarnog rezultata mogu biti brojni, a kreću se od nedovoljno kvalitetnog uzorkovanja ili neodgovarajuće čistoće uzorka¹¹² do ograničenja same tehnike, nedovoljno kvalitetnih zastarjelih ili nekalibriranih instrumenata do nedovoljno kvalitetnog operatera i neodgovarajuće interpretacije rezultata. I unutar izbora najsuvremenijih instrumenata za istu tehniku postoje oni koji su prilagođeni mikroanalizama i oni su predviđeni za druge namjene. Tako ni sam naziv pojedine analitičke tehnike ne mora govoriti mnogo jer unutar iste analitičke tehnike razlike među instrumentima ili postupcima mogu biti goleme. Zato i postoji pravilo da se analitički rezultat smatra pouzdanim tek ako su ga potvrdile tri različite analitičke metode. Primjerice, na restauratorskom studiju Sveučilišta u Ljubljani rezultat analize prihvaća se samo ako su ga potvrdile još barem dvije različite analitičke tehnike. Tek kad tri različite analitičke metode daju isti rezultat, može se rezultat prihvatiti kao „istina“.

Činjenica je da je danas kvalitetan operator koji će provesti metodu i protumačiti rezultate još uvijek najvažnija karika u prirodnoznanstvenim istraživanjima. Ipak, napredak tehnologije olakšava, ubrzava i povećava točnost metoda istraživanja. Tvrtka Thermo Fisher Scientific uz jedan model svog XRF analizatora na prezentacijskoj web

¹¹² Pri uzorkovanju, primjerice, slikanoga sloja uzorkuje se niz vrlo tankih stratigrafskih slojeva slikarske osnove, podslika i slojeva oslika. Lako je moguće da se pri uzorkovanju dogodi djelomična migracija ili da se uzorkuje lokacija s nespecifičnom kontaminacijom ili pak da se pri analizi elemenata zahvati malo susjednoga stratigrafskoga sloja...

stranici doslovno piše sljedeće: *Zahvaljujući unaprijedenoj tehnologiji u većini primjena korisnici analizatora ne trebaju imati nikakvo specijalističko laboratorijsko znanje ili poduku da bi efikasno obavili analize. ... Netehničko osoblje može obavljati analize jer su standardni algoritmi u kombinaciji s ugrađenim identifikacijskim bazama podataka omogućili da korisnik identificira stotine uzoraka... u sekundama.*¹¹³ Doduše, riječ je o XRF uređaju čiji je snop zračenja preširok za analizu mikropresjeka slojeva boje – predviđen je za analiziranje ruda u rudarstvu i legura u metalnoj industriji. Teško je zamisliti kako će analizu starih i onečišćenih uzoraka obavljati samo automatika instrumenta... No, bitno je primijetiti da se trend razvoja instrumentalnih metoda istraživanja kreće u smjeru dizajniranja i izradbe instrumenta koji su sve pristupačniji (cijenom) i sve jednostavniji za uporabu. I prije su rutinske prirodnoznanstvene metode istraživanja obavljali uglavnom stručno podučeni tehničari, a one nerutinske sami znanstvenici. Analize krvi u domovima zdravlja prije nekoliko desetljeća radila se kemijskim

reagensima i prebrojavanjem s pomoću mikroskopa, a sada to rade kompjutorizirani strojevi koji obrade tisuće uzoraka i ispišu nalaze za isto vrijeme za koje bi se ručno, mikroskopom, obradio jedan uzorak.

Konkurencija među proizvođačima instrumenata za analitička i strukturna istraživanja natjecateljskog je karaktera. Ako je uistinu već danas moguće da se u nekim industrijama osoba bez posebne poduke uspješno koristi nekim prirodnoznanstvenim metodama i ako je moguće da će tehnološkim napretkom očitavanje nekih instrumentalnih analiza u konzervatorsko-restauratorskoj struci možda već sutra postati jednostavno poput gledanja na sat i odgovora na pitanje „koliko je sati“, onda se i ovdje, ponovno, treba preispitati treba li svu znanost konzervatorsko-restauratorske struke vezivati isključivo uz prirodnoznanstvena istraživanja.

ZAHVALA

Hvala dr. sc. Domagoju Mudronji, voditelju Prirodoslovnog laboratorija HRZ-a za konstruktivne sugestije i pomoć.

Summary

THE DOCUMENTING OF HERITAGE THROUGH NATURAL SCIENCE METHODS

The paper contains a brief informative overview of the most frequent and most important natural-science research methods and the documentation of heritage with a view to indicating what each method can achieve as well as the limitations of these methods.

The presentation of an informative overview of the natural sciences methods in the paper are intended for encouraging completely new considerations. In other words, natural sciences research of the heritage is called “science in conservation”. Presently, at the global level nothing else is categorized as science in the conservation and restoration profession. The question is whether it is appropriate to connect the overall science of the conservation-restoration profession exclusively to natural science research? Natural scientists can take a number of samples and present a perfectly clear picture of

the composition and age of the heritage material, but that in way guarantees that the conservation-restoration intervention will be scientific or generally appropriate.

The competition among the producers of instruments for analytical and structural research is emulative in character. If it is really possible today that in some industries a person without specialized qualifications can successfully use some of the natural science methods and if it is possible that owing to technological advances the reading of some instrumental analysis in the conservation-conservation professional will become tomorrow as simple as looking at a watch and answering the question “what time is it”, then in this regard as well it is necessary to reexamine whether all the science from the conservation-restoration profession should be linked exclusively to natural science research.

.....
113 Thermo Fisher Scientific, How XRF Works, <http://www.niton.com/portable-xrf-technology/how-xrf-works.aspx?sflang=en>, (1. 8. 2011.).

